



(10) **DE 10 2011 054 925 A1** 2013.05.02

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2011 054 925.0**
(22) Anmeldetag: **28.10.2011**
(43) Offenlegungstag: **02.05.2013**

(51) Int Cl.: **D06P 1/92 (2011.01)**
D06P 3/00 (2011.01)
D06P 3/24 (2011.01)
C08G 18/42 (2011.01)
G09F 3/02 (2011.01)

(71) Anmelder:
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, 12205, Berlin, DE

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

(72) Erfinder:
Pretsch, Thorsten, Dr., 12207, Berlin, DE; Ecker, Melanie, 12169, Berlin, DE; Schildhauer, Markus, 10405, Berlin, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DE	101 273	A
DE	20 18 189	A
US	2 260 543	A
WO	2008/ 014 167	A1

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Der Inhalt dieser Schrift weicht von den am Anmeldetag eingereichten Unterlagen ab.

(54) Bezeichnung: **Verfahren und Farbstoffmischungen zur Kennzeichnung von Formgedächtnispolymeren und Artikel aus Formgedächtnispolymer mit schaltbarer Lesbarkeit**

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Färbeverfahren für die Oberfläche eines Polymerartikels vorgeschlagen, das die Schritte: – Vorbehandeln der Oberfläche, – Einfärben mit einer Farbstofflösung, die einen organischen Farbstoff und ein organisches Lösungsmittel enthält, und – Reinigen der Polymeroberfläche und Trocknen der Farbstofflösung umfasst, wobei ausschließlich eine oberflächennahe Schicht des Polymerartikels gefärbt wird. Vorteilhafterweise eignet sich das Färbeverfahren für das Färben der Oberfläche eines Formgedächtnispolymers (FGP), wobei in die gefärbte Oberfläche eine Information in Form eines Codes oder einer sonstigen Kennzeichnung eingraviert wird. Die Färbung bewirkt einen verstärkten Kontrast und damit die erleichterte maschinelle Lesbarkeit der Kennzeichnung bzw. Kodierung, ohne die sonstigen Eigenschaften des FGP zu beeinträchtigen.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Färbung von Polymeren, insbesondere auf dem Gebiet der Färbung von Formgedächtnispolymeren (FGP).

[0002] Polymere können auf verschiedene Weise mit Farbstoffen gefärbt werden. Hierzu gehört standardmäßig das Massefärben von Polymeren, wobei z.B. ein Pigment oder ein Farbstoff mit dem Polymer gemischt wird und der Farbstoff durch Schmelzen des Polymers in die Polymermatrix gelangt. In anderen Verfahren wird das Polymer durch Eindiffundieren der Farbstoffe aus einer Lösung oder Dispersion gefärbt, wie z. B. beim Färben von Polymerfasern aus Polyester, Polyacrylnitril, Polyurethan, Cellulose oder Polyamid, z.B. unter Verwendung von Dispersionsfarbstoffen, basischen Farbstoffen, Säurefarbstoffen, Metallkomplexfarbstoffen oder Reaktivfarbstoffen.

[0003] Bei der Verwendung von Reaktivfarbstoffen wird eine kovalente Bindung zwischen dem Farbstoff und dem Polymer aufgebaut, wodurch besonders hohe Echtheiten der Färbungen erreicht werden. Dazu müssen die verwendeten Farbstoffe bzw. deren Chromophore unter den Bedingungen der Polymerisation hinreichend stabil sein. Ein typisches Verfahren zur Färbung von Textilien ist das diskontinuierliche Färben (Ausziehverfahren), wobei das Gewebe durch ein Färbebad geführt wird, das im Wasser gelöste oder dispergierte Farbstoffe enthält. Beim kontinuierlichen Färben (Foulardieren) erfolgt eine gleichmäßige Benetzung und durchgängige Färbung des gesamten Gewebes mit Farbstoff.

[0004] In Abhängigkeit vom Verwendungszweck eines Polymeren kann jedoch auch ausschließlich eine oberflächliche oder einseitige Markierung eines Polymerartikels gewünscht sein. Die vorbekannten Lösungen zur einseitigen oder oberflächlichen Färbung von Polymerartikeln sind in dieser Hinsicht jedoch nur teilweise zufriedenstellend und erfordern ohnehin einen hohen technischen Aufwand. Außerdem können mit herkömmlichen Färbeverfahren Parameter wie die Eindringtiefe des Farbstoffes in das jeweilige Polymer nur schwer eingestellt werden. Das gezielte Färben ausschließlich oberflächennaher Schichten ist daher entweder unmöglich oder verhältnismäßig aufwendig.

[0005] Eine unter Anwendungsaspekten äußerst flexible Möglichkeit der oberflächlichen Kennzeichnung bzw. Markierung von Polymerartikeln besteht im Einsatz ablierender Laserstrahlung. Darüber hinaus kann die Oberfläche von Polymerartikeln selektiv abgetragen werden mittels mechanisch abrasiver Verfahren und/oder chemisch durch Ätzen mit Säuren oder Basen. Die Anwendung dieser Form der Kennzeichnung bietet besondere Vorteile für Formgedächtnispolymere, insbesondere für Etiketten oder Sicherheitsmarken aus solchen oder für Erzeugnisse, die vollständig aus FGP bestehen. Dadurch, dass eine mittels nichtfärbender Lasergravur in die FGP-Oberfläche eingebrachte Markierung bzw. die Darstellung einer Information bei geeigneter Programmierung des FGP zeitweilig unkenntlich gemacht oder verborgen werden kann, lassen sich Sicherheitsmerkmale im FGP einbringen, die beispielsweise die Fälschungssicherheit der Artikel erhöhen. Anwendungen dafür sind beispielsweise in DE 10 2009 053 808 beschrieben.

[0006] Als Formgedächtnispolymere (FGP) werden im allgemeinen Kunststoffe bezeichnet, die sich nach einer Umformung an ihre frühere, äußere Form scheinbar "erinnern" können und insofern ein Formgedächtnis besitzen. Um die frühere Form abzurufen, muss das FGP einem Stimulus ausgesetzt werden. Dieser Stimulus kann beispielsweise in einer Wärmezufuhr bestehen, indem das betreffende FGP direkt oder indirekt erwärmt wird.

[0007] Eine direkte Erwärmung des FGP kann von außen durch heiße Luft, durch IR-Einstrahlung, beispielsweise durch Exposition mit Sonnenlicht oder den Luftstrom eines Heißlüfters oder durch unmittelbaren Kontakt mit einem Wärmespeichermedium, etwa einem zuvor aufgeheizten Fluid erfolgen. Beispielsweise kann die Wärmezufuhr mittels Eintauchen in warmes Wasser erfolgen.

[0008] Gemäß anderen Ausführungsformen erfolgt die Wärmezufuhr indirekt, indem ein im FGP dauerhaft eingebettetes Hilfsmaterial bzw. ein Füllstoff in Wechselwirkung mit einem externen, elektromagnetischen Feld die FGP-Matrix erwärmt. Derartige Hilfsmaterialien bzw. Füllstoffe können beispielsweise eine Graphenstruktur aufweisen, wie sie beispielsweise im Graphit, in Kohlenstoffnanoröhrchen, Graphen-Flocken oder expandiertem Graphit vorliegt. Ebenso können andere Partikel mit einer nanoskaligen Dimension als Hilfsmaterialien bzw. Füllstoffe verwendet werden. Beispielsweise kommen dafür magnetische Nanoteilchen, ferromagnetische Partikel, insbesondere NiZn-Partikel, Eisenoxidpartikel und Magnetitpartikel in Betracht. Ebenfalls können sogenannte Nanoclays als Füllstoffe verwendet werden. Die Nanoclays können beispielsweise auf Basis von Siliziumnitrid, Siliziumcarbid, Siliziumoxid, Zirkonoxid und/oder Aluminiumoxid gebildet sein.

[0009] Andere mögliche Füllstoffe sind oligomere Silsesquioxane, Graphit-Partikel, Graphene, Kohlenstoffnanoröhrchen, Kunstfasern, dabei insbesondere Kohlenstofffasern, Glasfasern oder Kevlarfasern, aber auch Metallpartikel. Selbstverständlich können auch Kombinationen solcher Füllmaterialien verwendet werden. Die Füllstoffe sind geeignet, um die mechanischen, elektrischen, magnetischen und/oder optischen Eigenschaften eines FGP einzustellen und an den jeweiligen Anwendungszweck anzupassen.

[0010] Ein Vorteil der dem FGP zugesetzten Hilfsmaterialien bzw. Füllstoffe besteht darin, dass sie durch ihre Größe und Materialeigenschaften die Energie eingestrahelter elektromagnetischer Felder absorbieren, in Wärme umwandeln und an die sie umgebende Matrix des Formgedächtnispolymers abgeben. Damit kann eine effektive Erwärmung und schnelle Formveränderung eines aus FGP bestehenden Artikels berührungslos erreicht werden.

[0011] Insbesondere Artikel aus Polymeren mit Formgedächtnis zeigen nach der einseitigen Kennzeichnung mit grafischen Elementen wie Logos, Schriftzeichen, Buchstaben, Zahlen, Symbolen, QR Codes, DataMatrix Codes oder Barcodes einen mangelhaften Kontrast zwischen gravierten und nicht gravierten Arealen, so dass beispielsweise das maschinelle Auslesen von Codes mit einem Lesegerät (Scanner) erschwert, fehlerbehaftet oder ganz unmöglich ist. Jedoch kann gerade die problemlose Lesbarkeit derartiger Darstellungen in Kombination mit den Formgedächtniseigenschaften der bezeichneten Polymere eine bevorzugte Möglichkeit zur fälschungssicheren Kennzeichnung von Erzeugnissen darstellen.

[0012] Daraus ergibt sich das Erfordernis, für Formgedächtnispolymere ein Färbeverfahren bereitzustellen, das spezielle Anforderungen erfüllt. Die Anforderungen umfassen beispielsweise:

- Wischfestigkeit nach Durchlaufen des Färbeprozesses: Beim Wischen mit einem feuchten, fusselfreien Tuch erweist sich, dass die Farbe in die obersten Schichten des Polymers eingedrungen ist, d.h. nicht abwischbar oder mechanisch durch Kratzen oder Reiben entfernbar ist;
- Beständigkeit während eines Laserschneid-Prozesses (30 W CO₂-Laser);
- Beständigkeit während eines Lasergravier-Prozesses (30 W CO₂-Laser), insbesondere in Arealen, die zu lasergravierten Arealen benachbart sind;
- Beständigkeit gegen Wischen mit feuchtem, fusselfreiem Tuch nach Durchlaufen des Lasergravier-Prozesses (Wischfestigkeit);
- Beständigkeit gegenüber Wärmebehandlung, beispielsweise bei T = 60 °C;
- Beständigkeit gegenüber Hydrolyse;
- Beständigkeit gegenüber UVA-Strahlung, beispielsweise bei einer Bestrahlungsstärke von 38 W/m² bei einer Temperatur von 23 °C und einer Luftfeuchte von 50%;
- Beständigkeit in thermo-mechanischen Belastungsszenarien bei Programmierung des FGP, beispielsweise durch Verstrecken von quaderförmigen Poly(ester urethan)-Proben mit einer Breite von 2 mm um 100% Dehnung oberhalb der materialspezifischen Schalttemperatur und Fixierung der aufgezwungenen Form durch Abkühlen.

[0013] Die wesentliche Anforderung an eine oberflächliche Färbung von Artikeln aus Formgedächtnispolymeren, umfassend auch die nicht gefärbten Volumina, bzw. eines entsprechenden Färbeverfahrens besteht darin, dass die makroskopische Funktionalität der Formgedächtnispolymere nicht durch den Färbeprozess beeinträchtigt werden darf.

[0014] Unter der makroskopischen Funktionalität wird in diesem Zusammenhang die Fähigkeit des Polymeren verstanden, seine besonderen Eigenschaften als FGP im programmierten Zustand dauerhaft abrufbar beizubehalten bzw. thermo-mechanisch programmierbar zu sein.

[0015] Die vorstehend benannten Aufgaben werden gelöst durch ein Färbeverfahren nach Anspruch 1 und ein Verfahren zur Kennzeichnung von Polymerartikeln gemäß Anspruch 9. Dabei wird ein Artikel gemäß Anspruch 15 unter Verwendung einer Farbstofflösung nach Anspruch 24 erhalten, indem ein Farbstoff gemäß Anspruch 31 verwendet wird. Weitere Ausführungsformen, Modifikationen und Verbesserungen ergeben sich anhand der folgenden Beschreibung und der beigefügten Ansprüche.

[0016] Gemäß einer Ausführungsform wird ein Färbeverfahren für die Oberfläche eines Polymerartikels vorgeschlagen, umfassend die Schritte: Vorbehandeln der Oberfläche; Einfärben mit einer Farbstofflösung, die einen organischen Farbstoff und ein organisches Lösungsmittel enthält, und Trocknen der Farbstofflösung. Dabei wird ausschließlich eine oberflächennahe Schicht des Polymerartikels gefärbt.

[0017] Vorteile ergeben sich für die Eignung der Polymeroberfläche als Träger eingravierter Informationen. Insbesondere ist der Kontrast von nachfolgend in die gefärbte Oberfläche eingebrachten Gravuren in Form von Bildern, Grafiken, Zeichen, Codes oder sonstiger Markierungen, Kennzeichen und Informationen deutlich gegenüber Gravuren in ungefärbten Polymeroberflächen verbessert. Zusätzlich erlauben bereits geringste Gravurtiefen, die für eine zuverlässige maschinelle Lesbarkeit erforderlichen Kontraste zu erreichen. Das hat den Vorteil, dass die Stabilität der gravierten Artikel an den gravierten Oberflächen nicht beeinträchtigt wird. Der bei geringen Gravurtiefen verminderte Zeitaufwand für die Gravur erleichtert die serielle Kennzeichnung einer Vielzahl von Polymerartikeln, erhöht den Durchsatz und vermindert die Fertigungskosten.

[0018] Gemäß einer Ausführungsform umfasst das Färbeverfahren das Vorbehandeln der Oberfläche des Polymerartikels mit einem Quellmittel.

[0019] Der Vorteil der Verwendung eines Quellmittels besteht in einer verbesserten Aufnahme der jeweils als Farbstoff verwendeten Verbindung durch die Polymermatrix. Die Farbechtheit des gefärbten Areal wird verbessert, die ungewollte Freisetzung, beispielsweise durch Auswaschen (leakage) wird vermieden oder völlig unterbunden.

[0020] Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird das Quellmittel ausgewählt unter Aceton, Dichlormethan und N,N-Dimethylformamid. Ebenso ist ein Gemisch von mindestens zwei dieser Lösungsmittel als Quellmittel geeignet. Die Lösungsmittel sind für ihr rasches Eindringen aber auch wieder rückstandsfreies Verdunsten bekannt. Sie erfüllen damit genau die Erfordernisse einer zeitweiligen Weitung des Polymernetzwerkes durch eine vorübergehend bewirkte Quellung des Polymers an dessen Oberfläche.

[0021] Gemäß einer weiteren Ausführungsform geht dem Auftrag eines Quellmittels eine Vorbehandlung zur Reinigung der betreffenden Oberfläche des Polymerartikels voraus. Vorteile bestehen darin, dass mit einem Reinigungsschritt Materialrückstände, beispielsweise von Trennmitteln die von der Herstellung des Polymerartikels, beispielsweise mittels Spritzguß, herrühren, zuverlässig von der zu färbenden Oberfläche entfernt werden können. Damit wird eine unerwünschte Wechselwirkung derartiger Verunreinigungen mit der Farbstofflösung unterbunden. Die Farbstofflösung kann somit unter Beibehaltung ihres jeweils angepassten Färbeverhaltens mehrmals genutzt werden, ohne beispielsweise durch Ausflockungen, Farbveränderungen oder andere Beeinträchtigungen verändert zu werden.

[0022] Gemäß weiterer Ausführungsformen hat die mit dem beschriebenen Verfahren gefärbte oberflächen-nahe Schicht eine Stärke von 25 bis 250 µm, beispielsweise im Bereich von 50 bis 180 µm, insbesondere im Bereich von 75 bis 125 µm. Dabei beginnt die gefärbte Schicht unmittelbar an der Oberfläche oder nur wenige µm unter der äußeren Oberfläche des Polymerartikels. Das bietet den besonderen Vorteil, mit Hilfe von unaufwendigen Strukturierungstechniken gute Bildkontraste erzeugen zu können. Insgesamt werden die Eigenschaften der Polymeroberfläche für das Einbringen von Kennzeichen, Symbolen, Kodierungen oder andersartigen Information verbessert, ohne dabei die thermische Schaltbarkeit des Polymers, d.h. seine Eigenschaften als Formgedächtnispolymer bzw. den Formgedächtniseffekt (FGE) des FGP spürbar zu beeinträchtigen.

[0023] Gemäß einer weiteren Ausführungsform wirkt während des Vorbehandelns der zu färbenden Polymeroberfläche ein Quellmittel über eine Zeitdauer von 1 bis 60 Sekunden auf die Polymeroberfläche ein. Danach wird das Quellmittel von der Oberfläche des Polymerartikels entfernt. Das kann beispielsweise mit einem fusselfreien Tuch erfolgen, ebenso aber auch mittels eines über die Polymeroberfläche geleiteten Luftstroms. Vorteilhafterweise ermöglicht das die serielle Färbung einer Vielzahl von Polymerartikeln, beispielsweise in einer Fließstrecke, ähnlich dem bekannten Etikettieren von Flaschen.

[0024] Gemäß einer weiteren Ausführungsform erfolgt das Einfärben der Oberfläche des Polymerartikels mittels Tauchbeschichtung, Rotationsbeschichtung, Sprühbeschichtung, Walze, Rolle, Pinsel, Stempel, Inkjet oder Elektro-Printing. Der Vorteil besteht darin, dass dem jeweiligen Verwendungszweck selektiv angepasste Flächenanteile eines Polymerartikels eingefärbt werden können, ggf. auch ohne die Oberfläche des Polymerartikels vollständig färben zu müssen.

[0025] Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird eine Farbstofflösung zum Einfärben der Oberfläche eines Polymerartikels in eine vorgegebene Farbe vorgeschlagen, wobei die Farbstofflösung einen organischen Farbstoff umfasst, der in einer Lösungsmittelzusammensetzung gelöst vorliegt. Die Lösungsmittelzusammensetzung enthält zumindest Ethanol und Milchsäureethylester und kann beispielsweise weiterhin Aceton enthalten. Diese Kombination, insbesondere die Kombination von Ethanol mit Milchsäureethylester sichert eine

vollständige Löslichkeit der eingesetzten Farbstoffe, vor allem im Fall von Farbstoffmischungen organischer Farbstoffe.

[0026] Gemäß einer weiteren Ausführungsform umfasst die Farbstofflösung eine Lösungsmittelzusammensetzung aus Ethanol und Milchsäureethylester und enthält die Farbstoffe Basic Green 1 (C.I. 42040; CAS 633-03-4), Basic Red 28 (CAS 72828-91-2) und Victoria Blue B (C.I. 44045; CAS 2580-56-5) oder Victoria Blue R (C.I. 44040; CAS 2185-86-6), wobei die auf einer transparenten Polymeroberfläche erzielte Färbung schwarz ist.

[0027] Die deutschsprachige Bezeichnung des Farbstoffs Basic Green 1 ist Brillantgrün, die entsprechende chemische Bezeichnung lautet 4-[(4-Diethylamino)- α -phenylbenzyliden]-N,N-diethylcyclohexa-2,5-dienylidenammonium hydrogensulfat.

[0028] Die deutschsprachige Bezeichnung des Farbstoffs Basic Red ist Basischrot 28, die chemische Bezeichnung lautet 3-[(1,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)ethyliden]-9-ethyl-3H-carbazoliumchlorid.

[0029] Die deutschsprachige Bezeichnung des Farbstoffs Victoria Blue R ist Viktoriablauf R oder Kornblau R. Ein englisches Synonym lautet Basic Blue 11. Der chemische Name der Substanz ist Bis(4-dimethylamino-phenyl)-(4-ethylamino-1-naphthyl)-methylum-hydrochlorid oder N-(4-((4-(dimethylamino)phenyl)(4-(ethylamino)-1-naphthalenyl)methylene)-Methanaminium-2,5-cyclohexadien-1-ylidene)-N-methyl-, chloride.

[0030] Die deutschsprachige Bezeichnung des Farbstoffs Victoria Blue B ist Nachtblau oder Viktoriablauf B, sein chemischer Name ist Bis(4-dimethylaminophenyl)-(4-anilino-1-naphthyl)-methylum-hydrochlorid oder N-[4-[[4-(dimethylamino)phenyl][4-(phenylamino)-1-naphthyl]methylene]-2,5-cyclohexadien-1-ylidene]-N-methyl-Methanaminium, chloride.

[0031] Die Mischung der vorstehend bezeichneten Farbstoffe gestattet es selbst nach kurzer Einwirkzeit einer entsprechenden Farbstofflösung auf die vorgequollene Polymeroberfläche eine deutliche Schwarzfärbung dünner Schichten der Oberfläche eines Polymerartikels zu erzielen. Das hat den Vorteil, dass diese Schwarzfärbung seriell auf einer Vielzahl von Polymerartikeln, beispielsweise in einer Fliesstrecke oder auf einem Transportband vorgenommen werden kann. Eine in diese schwarz gefärbten Oberflächen eingebrachte Gravur liefert gute Kontraste. Vorteilhafterweise sind schwarz-weiss Kontraste visuell gut zu erfassen und entsprechende Kennzeichnungen sehr gut lesbar und maschinenlesbar bzw. für das maschinelle Auslesen geeignet.

[0032] Gemäß einer weiteren Ausführungsform umfasst eine vorteilhafte Lösungsmittelzusammensetzung die Lösungsmittel Ethanol und Milchsäureethylester und enthält den Farbstoff Basic Red 28. Die Verwendung einer entsprechenden Farbstofflösung gestattet es selbst nach kurzer Einwirkzeit der Farbstofflösung auf die vorgequollene Polymeroberfläche eine deutliche Rotfärbung dünner Schichten der Oberfläche eines Polymerartikels zu erzielen. Das hat den Vorteil, dass diese Rotfärbung seriell auf einer Vielzahl von Polymerartikeln, beispielsweise in einer Fliesstrecke oder auf einem Transportband vorgenommen werden kann. Eine in diese rot gefärbten Oberflächen eingebrachte Gravur liefert gute Kontraste. Vorteilhafterweise sind rot-weiss Kontraste visuell gut zu erfassen, haben eine ausgezeichnete Signalwirkung. Entsprechende Kennzeichnungen sind sehr gut lesbar und maschinenlesbar bzw. für das maschinelle Auslesen geeignet.

[0033] Gemäß einer weiteren Ausführungsform umfasst eine vorteilhafte Lösungsmittelzusammensetzung die Lösungsmittel Ethanol, Aceton und Milchsäureethylester und enthält den Farbstoff Basic Green 1. Die Verwendung einer entsprechenden Farbstofflösung gestattet es selbst nach kurzer Einwirkzeit der Farbstofflösung auf die vorgequollene Polymeroberfläche eine deutliche Grünfärbung dünner Schichten der Oberfläche eines Polymerartikels zu erzielen. Das hat den Vorteil, dass diese Grünfärbung seriell auf einer Vielzahl von Polymerartikeln, beispielsweise in einer Fliesstrecke oder auf einem Transportband vorgenommen werden kann. Eine in diese grün gefärbten Oberflächen eingebrachte Gravur liefert gute Kontraste. Vorteilhafterweise sind grün-weiss Kontraste visuell gut zu erfassen und haben eine ausgezeichnete Signalwirkung. Entsprechende Kennzeichnungen sind sehr gut lesbar und maschinenlesbar bzw. für das maschinelle Auslesen geeignet.

[0034] Gemäß einer weiteren Ausführungsform umfasst eine vorteilhafte Lösungsmittelzusammensetzung die Lösungsmittel Aceton, Ethanol und Milchsäureethylester und enthält den Farbstoff Victoria Blue B. Die Verwendung einer entsprechenden Farbstofflösung gestattet es selbst nach kurzer Einwirkzeit der Farbstofflösung auf die vorgequollene Polymeroberfläche eine deutliche Blaufärbung dünner Schichten der Oberfläche eines Polymerartikels zu erzielen. Das hat den Vorteil, dass diese Blaufärbung seriell auf einer Vielzahl von Polymerartikeln, beispielsweise in einer Fliesstrecke oder auf einem Transportband vorgenommen werden kann. Eine

in diese blau gefärbten Oberflächen eingebrachte Gravur liefert gute Kontraste. Vorteilhafterweise sind blau-weiss Kontraste auch unter erschwerten Bedingungen visuell gut zu erfassen. Entsprechende Kennzeichnungen sind sehr gut lesbar und maschinenlesbar bzw. für das maschinelle Auslesen geeignet.

[0035] Gemäß einer weiteren Ausführungsform umfasst eine vorteilhafte Lösungsmittelzusammensetzung die Lösungsmittel Aceton, Ethanol und Milchsäureethylester und enthält den Farbstoff Victoria Blue R. Die Verwendung einer entsprechenden Farbstofflösung gestattet es selbst nach kurzer Einwirkzeit der Farbstofflösung auf die vorgequollene Polymeroberfläche eine deutliche Blaufärbung dünner Schichten der Oberfläche eines Polymerartikels zu erzielen. Das hat den Vorteil, dass diese Blaufärbung seriell auf einer Vielzahl von Polymerartikeln, beispielsweise in einer Fließstrecke oder auf einem Transportband vorgenommen werden kann. Eine in diese blau gefärbten Oberflächen eingebrachte Gravur liefert typischerweise gute Kontraste. Vorteilhafterweise sind blau-weiss Kontraste visuell gut zu erfassen. Entsprechende Kennzeichnungen sind sehr gut lesbar und maschinenlesbar bzw. für das maschinelle Auslesen geeignet.

[0036] Gemäß einer weiteren Ausführungsform ist zumindest ein organischer Farbstoff der in einer Lösungsmittelzusammensetzung mit Ethanol und Milchsäureethylester gelöst wird, um die Oberfläche eines Artikels aus FGP zu färben, ausgewählt unter:

Basic Blue 8 bzw. Victoria Blue – entsprechend der Substanz 4-((4-(Dimethylamino)phenyl)(4-toluidino-1-naphthyl)methylen)cyclohexa-2,5-dien-1-yliden)dimethylammoniumchlorid;

Basic Red 28 – entsprechend der Substanz 3-[(1,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)ethyliden]-9-ethyl-3H-carbazoliumchlorid;

Basic Green 1 – entsprechend der Substanz 4-[(4-Diethylamino)- α -phenylbenzyliden]-N,N-diethylcyclohexa-2,5-dienylidenammonium hydrogensulfat;

Nilblau bzw. Basic Blue 12 – entsprechend der Substanz 5-Amino-9-(diethylamino)benzo[a]phenoxazin-7-ium;

Methylenblau bzw. Basic Blue 9 – entsprechend der Substanz 3,7-Bis(dimethylamino)phenothiaziniumchlorid;

Victoria Blue R bzw. Basic Blue 11 bzw. Kornblau R – entsprechend der Substanz Bis(4-dimethylaminophenyl)-(4-ethylamino-1-naphthyl)-methylum-hydrochlorid;

Victoria Blue B bzw. Nachtblau – entsprechend der Substanz Bis(4-dimethylaminophenyl)(4-anilino-1-naphthyl)-methylum-hydrochlorid.

[0037] Gemäß weiterer Ausführungsformen ist zumindest ein Farbstoff der vorgeschlagenen Farbstofflösung ausgewählt unter Triarylmethanfarbstoffen umfassend Hydroxytriphenylmethanfarbstoffe, Phthaleine und Sulfonylphthaleine;

Aminotriphenylmethanfarbstoffen umfassend Kristallviolett-Farbstoffe, Fuchsin-Farbstoffe, Phenol-Farbstoffe und Malachitgrün-Farbstoffe; und

kationischen Farbstoffen umfassend die Verbindungen:

Basic Blue 8 bzw. Victoria Blue entsprechend der chemischen Bezeichnung 4-((4-(Dimethylamino)phenyl)(4-toluidino-1-naphthyl)methylen)cyclohexa-2,5-dien-1-yliden)dimethylammoniumchlorid);

Basic Red 28 entsprechend der chemischen Bezeichnung 3H-Carbazolium,342-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-ylidene)ethyliden]-9-ethyl-chlorid);

Basic Green 1 bzw. Ethyl Green bzw. Brilliant Green mit der chemischen Bezeichnung [4,4,4-(Diethylamino)benzhydrylenicyclohexa-2,5-dien-1-ylidene]diethylammonium hydrogensulfat);

Nilblau bzw. Basic Blue 12 mit der chemischen Bezeichnung 5-Amino-9-(diethylamino)benzo[a]phenoxazin-7-ium und Methylenblau bzw. Basic Blue 9 mit der chemischen Bezeichnung 3,7-Bis(dimethylamino)-phenothiaziniumchlorid).

[0038] Vorteile ergeben sich aus der umfassenden Palette der durch die bezeichneten Farbstoffe einzeln und in ihrer Mischung erzielbaren Farben und Farbtöne.

[0039] Gemäß weiterer Ausführungsformen können die Farbstoffe ausgewählt sein unter anionischen Farbstoffe mit dem Anion:

5-[5-(1,3-Diethylhexahydro-2,4,6-trioxo-5-pyrimidinyl)-2,4-pentadienyliden]-1,3-diethyl-2,4,6-(1H,3H,5H)-pyrimidintrion. Anionische Farbstoffe bieten den Vorteil einer erleichterten Diffusion und einer festen Verankerung im Netzwerk eines Blockcopolymers, beispielsweise eines FGP.

[0040] Ebenso kann ein Farbstoff oder können mehrere Farbstoffe ausgewählt sein unter kationischen Farbstoffen, welche die folgenden Kationen enthalten oder welche Kationen der folgenden kationischen Farbstoffe enthalten:

3-[3-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2-propenylidene]-1-methyl-2-phenyl-3H-indolium;

3-(3-Amino-3-oxopropyl)-2-[[4-[bis(2-chlorethyl)amino]phenyl]azo]-6-methoxybenzothiazolium;

3-(3-Amino-3-oxopropyl)-2-[[4-(diethylamino)phenyl]azo]-6-ethoxy-benzothiazolium;
 3-(3-Amino-3-oxopropyl)-2-[[4-(diethylamino)-2-methylphenyl]azo]-6-ethoxybenzothiazolium;
 CAS 12221-40-8; CAS 12270-14-3; CAS 12221-31-7; CAS 12221-34-0;
 9-(Dimethylamino)benzo[a]phenoxazin-7-ium;
 2-[4,4-Bis[4-dimethylamino)phenyl]-1,3-butadienyl]-1-ethylchinolinium;
 4-[4,4-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-1,3-butadienyl]-1-ethylchinolinium;
 2-[4,4-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-1,3-butadienyl]-3-ethylnaphtho[2,1-d]thiazolium;
 2-[2-[4-(Dimethylamino)phenyl]ethenyl]-1-phenyl-3-methylchinoxalinium;
 2-[3-(5-Chlor-1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-(2H)-indol-2-yliden)-1-propenyl]-1-methylchinolinium;
 2-[[4-(Dimethylamino)phenyl]azo]-6-methoxy-3-methylbenzothiazolium;
 2-[4-(Diethylamino)-2-ethoxyphenyl]-1-ethyl-Benz[cd]indolium;
 2-[p-(Dimethylamino)styryl]-1,3-dimethyl-chinoxalinium;
 2-[3-(5-Chlor-1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-(2H)-indol-2-yliden)-1-propenyl]-1-methylchinoxalinium;
 Basic Blue 40;
 2-[[4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]phenyl]azo]-6-methoxy-3-methyl-benzothiazolium;
 Basic Blue 42; Basic Blue 53;
 5-Chlor-2-[5-(5-chlor-1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)-1,3-pentadienyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium;
 Basic Blue 142;
 2-[2-(9-Ethyl-(9H)-carbazol-3-yl)ethenyl]-1-methyl-benz[cd]indolium;
 2-[2-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2-phenylethenyl]-1-methyl-benz[cd]indolium;
 2-[2,2-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]ethenyl]-1-methyl-benz[cd]indolium;
 2-[2-(2,3-Dihydro-1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)-2-(2-methylphenyl)ethenyl]-1-methylbenz[cd]indolium;
 4-[5-(2,3-Dihydro-1,3-dimethyl-2-oxo-4-(1H)-pyrimidinyliden)-1,3-pentadienyl]-2,3-dihydro-1,3-dimethyl-2-oxo-pyrimidinium;
 2-[[3-[(1,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)methyl]-5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-yliden]methyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium;
 2-[2-[4-(Diethylamino)-2-methylphenyl]ethenyl]-1-methylbenz[cd]indolium;
 3-[3-[4-[(Dimethylamino)phenyl]-2-propenyliden]-1-methyl-2-(4-methoxyphenyl)-3H-indolium];
 3-[(2,5-Dimethyl-1-phenyl-(1H)-pyrrol-3-yl)methylen]-1,2-dimethyl-3H-indolium;
 3-[(2,5-Dimethyl-1-phenyl-(1H)-pyrrol-3-yl)methylen]-1-methyl-2-phenyl-3H-indolium;
 2-[2-[2-Chlor-4-(dimethylamino)phenyl]ethenyl]-1-methylbenz[cd]indolium;
 Basic Violet 22; Basic Red 15;
 2-[2-[4-(Dimethylamino)phenyl]ethenyl]-1-methyl-benz[cd]indolium;
 2-[2-[4-(Dimethylamino)-2-ethoxyphenyl]ethenyl]-1-methyl-benz[cd]indolium und
 2-[1-Cyano-4,4-bis[4-(dimethylamino)phenyl]-1,3-butadienyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium.
 Kationische Farbstoffe bieten den Vorteil einer erleichterten Diffusion im Netzwerk eines Blockcopolymer, beispielsweise eines FGP und einer dauerhaften Verankerung in diesem Netzwerk.

[0041] Gemäß weiterer Ausführungsformen ist ein oder sind einer oder mehrere Farbstoffe einer Farbstofflösung ausgewählt unter neutralen Farbstoffen, wie:

4-[[4-(Dimethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on;
 2-Chlor-4-[[2-methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on;
 4-[[4-(Diethylamino)phenyl]imino]-1,4-dihydronaphthalin-1-on;
 4-[[4-(Dimethylamino)phenyl]imino]-1,4-dihydronaphthalin-1-on;
 4-[[2-Methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-1,4-dihydronaphthalin-1-on;
 3-Methoxy-4-[[2-methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on;
 3-Chlor-4-[[2-methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on;
 2-Methyl-4-[[4-(4-morpholinyl)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on;
 2,6-Dichlor-4-[[4-(4-morpholinyl)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on;
 2,6-Dimethyl-4-[[4-(4-morpholinyl)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on;
 2,5-Dichlor-4-[[4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on;
 3-Methoxy-4-[[3-methoxy-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on;
 2,6-Dichlor-4-[[2-methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on;
 3-[[4-(Diethylamino)-2-methylphenyl]imino]-6-oxo-N-phenyl-1,4-cyclohexadien-1-carboxamid;
 5-[[4-(Diethylamino)-2-methylphenyl]imino]-8-(5H)-chinolinon;
 2,5-Dichlor-4-[[2-methyl-4-(diethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on;
 2,6-Dichlor-4-[[4-(acetamido)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on;
 2,6-Dichlor-4-[[4-ethoxyphenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on;
 2,6-Dichlor-4-[[2-methyl-4-ethoxyphenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on;

2,6-Dimethyl-4-[(4-hydroxyphenyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on;
 2,6-Dichlor-4-[(4-methoxy-1-naphthyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on;
 2,6-Dichlor-4-[[4-(benzyloxy)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-on;
 2,6-Dichlor-4-[(2,4-dimethoxyphenyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on;
 2,6-Dichlor-4-[(4-methoxyphenyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on;
 4-(Phenylimino)-2,5-cyclohexadien-1-on;
 4-(1-Naphthylimino)-2,5-cyclohexadien-1-on;
 4-(2-Naphthylimino)-2,5-cyclohexadien-1-on;
 2,5-Bis(phenylamino)-4-(phenylimino)-2,5-cyclohexadien-1-on;
 2,5-Dibrom-4-[(2,4-dibromphenyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on;
 2,3,5-Trichlor-4-[(2,4,6-trichlorphenyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-on;
 2,6-Dichlor-4-[4-[4-(dimethylamino)phenyl]-5-phenyl-(2H)-imidazol-2-ylidin]-2,5-cyclohexadien-1-on;
 2,6-Dichlor-4-[4,5-bis(4-hydroxyphenyl)-(2H)-imidazol-2-ylidin]-2,5-cyclohexadien-1-on;
 2,6-Dimethoxy-4-[4,5-bis(2-furyl)-(2H)-imidazol-2-ylidin]-2,5-cyclohexadien-1-on;
 2,6-Bis[1,1-(dimethyl)ethyl]-4-[4,5-bis(2-furyl)-(2H)-imidazol-2-yliden]-2,5-cyclohexadien-1-on;
 4-(Phenylimino)-2,5-cyclohexadien-1-imin;
 Mono[(3-methyl-2-(3H)-benzothiazolyliden)hydrazono]-2,5-cyclohexadien-1,4-dion;
 4-[(3-Chlor-4-oxo-2,5-cyclohexadien-1-ylidin)amino]-1,2-dihydro-1,5-dimethyl-2-phenyl-(3H)-pyrazol-3-on;
 4-[(3,5-Dichlor-4-oxo-2,5-cyclohexadien-1-ylidin)amino]-1,2-dihydro-1,5-dimethyl-2-phenyl-(3H)-pyrazol-3-on;
 3-[(3,5-Dichlor-4-oxo-2,5-cyclohexadien-1-ylidin)amino]-2,5-dihydro-4,5-dimethyl-1-phenylpyrrol-2-on;
 4-(Phenylsulfonyl)imino-1-[4-[(phenylsulfonyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-ylidenyl]-2,5-cyclohexadien;
 4-[6,6-Bis[(trifluormethyl)sulfonyl]-1,3,5-hexatrienyl]-N,N-dimethylbenzolamin;
 4-[4,4-Bis[(trifluormethyl)sulfonyl]-1,3-butadienyl]-2-ethoxy-N,N-dimethylbenzolamin;
 4-[4,4-Bis[(trifluormethyl)sulfonyl]-1,3-butadienyl]-2,5-dimethoxy-N,N-dimethylbenzolamin;
 9-[4,4-Bis[(trifluormethyl)sulfonyl]-1,3-butadienyl]-2,3,6,7-tetrahydro-(1H,5H)-benzo[ij]chinolizin;
 4-[4,4-Bis[(trifluormethyl)sulfonyl]-1,3-butadienyl]-2,6-N,N-tetramethylbenzolamin;
 4-[5,5-Bis[(trifluormethyl)sulfonyl]-2,4-pentadienyliden]-1,4-dihydro-1-methylchinolin;
 6,6-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-1,3,5-hexatrien-1,1-bis(sulfonylfluorid);
 4-[4,4-Bis[(trifluormethyl)sulfonyl]-1,3-butadienyl]-N,N-dimethylbenzolamin und 4-[3-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2-propenyliden]-2-phenyl-5-(4H)-oxazolone. Die bezeichneten Farbstoffe bieten den Vorteil einer großen Auswahl an erreichbaren Farben und Farbschattierungen. Die Diffusion im Netzwerk eines Blockcopolymers, beispielsweise eines FGP ist erleichtert.

[0042] Gemäß weiterer Ausführungsformen wird die Verwendung eines Farbstoffs für die Färbung oberflächennaher Schichten eines Polymeren mit Formgedächtnis, bzw. Formgedächtnispolymers (FGP) vorgeschlagen, wobei als FGP insbesondere ein segregiertes Poly(ester urethan), eine Verbindung, die aus dem Hartsegment-bildenden Block Methylenbis(4-phenylisocyanat) (MDI) oder Toluol-2,4-diisocyanat (TDI) mit einem Diol, insbesondere 1,4-Butandiol, oder einem Diamin und dem Weichsegment Polyethylenadipat, Polypropylenadipat, Polybutylenadipat, Polypentylendipat oder Polyhexylenadipat aufgebaut verwendet wird. Der eingesetzte Farbstoff ist ein Triarylmethanfarbstoff, ein Hydroxytriphenylmethanfarbstoff, ein Phthalein, ein Sulfonylphthalein, ein Aminotriphenylmethanfarbstoff, ein Kristallviolett-Farbstoff, ein Fuchsin-Farbstoff, ein Phenol-Farbstoff und/oder ein Malachitgrün-Farbstoff. Die bezeichneten Farbstoffe ermöglichen eine ausreichende Färbung des bezeichneten Polymers ohne dessen Formgedächtnis-Eigenschaften spürbar zu beeinträchtigen. Damit unterscheidet sich das Rückstellvermögen des gefärbten FGP nicht von jenem eines ungefärbten FGP.

[0043] Gemäß weiterer Ausführungsformen wird die Verwendung eines Farbstoffs für das Färben der Oberfläche von Artikeln aus Formgedächtnispolymeren vorgeschlagen, wobei der Farbstoff ein kationischer Farbstoff, Basic Blue 8 (Victoria Blue, (4-((4-(Dimethylamino)phenyl)(4-toluidino-1-naphthyl)methylen)cyclohexa-2,5-dien-1-yliden)dimethylammoniumchlorid), Basic Red 28 (3H-Carbazolium,3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indo1-2-ylidene)ethyliden]-9-ethyl-chlorid), Basic Green 1 (Ethyl Green; Brilliant Green [4-[4-(Diethylamino)benzhydrylen]cyclohexa-2,5-dien-1-ylidene]diethylammonium hydrogen sulphat), Nilblau (Basic Blue 12, 5-Amino-9-(diethylamino) benzo[a]phenoxazin-7-ium) und/oder Methylenblau (Basic Blue 9, 3,7-Bis(dimethylamino)-phenothiaziniumchlorid) ist. Vorteilhafterweise gestattet das die kräftige Einfärbung von FGP in den bezeichneten Grundfarben Schwarz (aus angepassten Mischungen einzelner Farbstoffe), Grün (einzeln und in Mischungen), Rot (einzeln und in Mischungen), Gelb (in Mischungen) und Blau (Einzeln und in Mischungen).

[0044] Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird ein Verfahren zur Kennzeichnung eines Formgedächtnispolymers (FGP) zur kontrastreichen Oberflächenabbildung von Grafiken, Logos, Zeichen, Symbolen, Kodierungen, QR Codes, DataMatrix Codes und/oder Barcodes in der Polymeroberfläche vorgeschlagen, das die Schritte: Vorbehandeln der Polymeroberfläche (Quellen), Einfärben, Trocknen und Gravieren umfasst. Die

mittels Gravur eingebrachten Zeichen oder Kodierungen können vorteilhafterweise auf einer oberflächlich gefärbten Fläche besser maschinell ausgelesen werden, als das ohne eine zusätzliche Färbung möglich wäre.

[0045] Gemäß weiterer Ausführungsformen werden die Oberflächenabbildungen, Grafiken, Kodierungen oder andere Kennzeichnungen in dem Verfahren zur Kennzeichnung von Polymeren mit Formgedächtnis über das Einbringen einer Gravur durch einen chemischen Ätzschrift, mechanisch durch Materialabtrag und/oder unter Verwendung eines ablierenden Lasers vorgenommen.

[0046] Die vorstehend beschriebenen Ausführungsformen können beliebig miteinander kombiniert werden.

[0047] Die beiliegenden Figuren veranschaulichen Ausführungsformen und dienen zusammen mit der Beschreibung der Erläuterung der Prinzipien der Erfindung. **Fig. 1** zeigt schematisch die Abfolge der Schritte Färben und Gravieren. **Fig. 2** zeigt die Kombination von Färbeverfahren, QR Code Kennzeichnung, thermo-mechanischer Programmierung und Formrückstellung (eines QR Codes) am Beispiel eines Etiketts aus Poly(ester urethan) nach Verstreckung. **Fig. 3** zeigt die Kombination von Färbeverfahren, QR Code Kennzeichnung, thermo-mechanischer Programmierung und Formrückstellung (eines QR Codes) am Beispiel eines Etiketts aus epoxid-basiertem, getempertem FGP mit einer Schalttemperatur von 62 °C nach Verstreckung. **Fig. 4** zeigt die Kombination von Färbeverfahren, QR Code Kennzeichnung, thermo-mechanischer Programmierung und Formrückstellung (eines QR Codes) am Beispiel eines Etiketts aus Poly(ester urethan) nach Kompression. **Fig. 5** zeigt die Kombination von Färbeverfahren, QR Code Kennzeichnung, thermo-mechanischer Programmierung und Formrückstellung (eines QR Codes) am Beispiel eines Etiketts aus epoxid-basiertem, getempertem FGP mit einer Schalttemperatur von 62 °C nach Kompression. **Fig. 6** zeigt Ergebnisse zur Färbung von epoxid-basierten Polymeren. In **Fig. 7** sind Ergebnisse zum thermo-mechanischen Verhalten von Poly(ester urethan) FGP und von FGP auf der Basis von Epoxid einander gegenübergestellt. In **Fig. 8** sind Ergebnisse zur Bewitterung von Kennzeichnungen in gefärbtem Poly(ester urethan) gezeigt. In **Fig. 9** sind Ergebnisse zur Beständigkeit in VE-Wasser von Kennzeichnungen in gefärbtem epoxid-basierten FGP gezeigt. In **Fig. 10** sind Ergebnisse zur Bewitterung von Kennzeichnungen in gefärbtem epoxid-basierten FGP gezeigt. In **Fig. 11** sind Ergebnisse zur Beständigkeit in VE-Wasser von Kennzeichnungen in getempertem, epoxid-basierten FGP gezeigt. In **Fig. 12** sind Ergebnisse zur Bewitterung von Kennzeichnungen in getempertem epoxid-basierten FGP gezeigt.

[0048] Zum gegenwärtigen Zeitpunkt weisen die meisten der in der Literatur beschriebenen Formgedächtnispolymere einen thermisch induzierten Formgedächtniseffekt (FGE) auf. Das bedeutet, dass bei Erwärmung programmierter Polymermaterialien über eine definierte Übergangstemperatur (T_{trans}) eine durch Entropieelastizität bedingte Rückverformung stattfindet. Formgedächtnispolymere sind in der Regel Polymere, bei denen chemische (kovalente) oder physikalische (nicht kovalente) Vernetzungsstellen die permanente Form bestimmen. Beispiele dieser schaltbaren Polymere sind phasensegregierte, lineare Blockcopolymere, die aus Hart- und Weichsegmenten aufgebaut sind.

[0049] Gemäß einem Ausführungsbeispiel kann das FGP 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 Hartsegmentbildende Phase aus Methylendiphenyldiisocyanat (MDI) oder Toluol-2,4-diisocyanat 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, Polypropylenadipat, Polybutylenadipat, Polypentyladipat oder Polyhexylenadipat 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 Schaltsegmentbestimmende 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 Polynorboren, Naturkautschuk (cis-1,4-Polyisopren), trans-1,4-Polyisopren, Graft-Copolymere aus Polyethylen/Nylon-5, Blockcopolymere mit polyedrischen oligomeren Silsesquioxanen (POSS), einschließlich den Kombinationen Polyurethan/POSS, Epoxid/POSS, Polysiloxan/POSS, Polymethylmethacrylat/POSS, silikonbasierte Formgedächtnispolymere und Materialien aus Poly(cycloocten) sein.

[0050] In Poly(ester urethanen) lassen sich Schaltsegmentblöcke u.a. aus Poly (ϵ -caprolacton) diolen mit zahlenmittleren Molekulargewichten zwischen 1500 und 8000 aufbauen. Die Schalttemperatur für den Formgedächtniseffekt (FGE) kann je nach Gewichtsanteil des Schaltsegments (Variation zwischen 50 und 90 Gew.-%) und Molekulargewicht der Poly(ϵ -caprolacton)dirole zwischen 44°C und 55°C variieren. Die Kristallisationstemperaturen liegen zwischen 25 °C und 30 °C. Blockcopolymerer bestehend aus trans-Polyisopren und Urethanen zeigen den FGE, die Rückstelltemperatur liegt bei 65 °C, die Kristallisationstemperatur ist abhängig von der chemischen Zusammensetzung und kann zwischen 0 °C und 30 °C eingestellt werden.

[0051] Gemäß einem anderen Ausführungsbeispiel kommen zum Beispiel Polyadipat-basierte Poly(ester urethane) für die Anwendung als smarte Etiketten in Betracht, weil die Schalttemperatur ihrer Weichsegmente etwa bei 37°C und die Kristallisationstemperatur deutlich unterhalb von 23°C (<10°C) liegt. Hinzu kommt, dass das Material über ausreichende Formgedächtniseigenschaften (Formrückstellbarkeit, Formfixierbarkeit) verfügt und langzeitstabil ist. Für das beschriebene Poly(ester urethan) konnte eine leichte Verarbeitbarkeit nachgewiesen werden. Darüber hinaus konnte nachgewiesen werden, dass in etwa 75% der zur Verstreckung aufgebrauchten Spannung bei der Formrückstellung (während des Auslösens des Formgedächtnis-Effekts) wieder bereitgestellt wird.

[0052] Gemäß einem anderen Ausführungsbeispiel kann das FGP ein elastomeres FGP, insbesondere aus der Gruppe Polyvinylchlorid, Polyethylen-Polyvinylacetat-Copolymere, kovalent vernetzte Copolymersysteme aus Stearylacrylat und Ester der Methacrylsäure sein. Geeignete Blockcopolymerer weisen typischerweise eine Schmelztemperatur oberhalb von 30 °C und eine Kristallisationstemperatur unterhalb von 23°C auf. Hinzu kommen Materialien, die eine Glasübergangstemperatur in dem Bereich zwischen 30 und 100 °C, insbesondere zwischen 40 und 60 °C aufweisen.

[0053] Gemäß einem anderen Ausführungsbeispiel kann das FGP ein anorganisch-organisches, phasen-segregiertes Hybridmaterial wie ein Polyedrisches Oligomeres Silsesquioxan (POSS)-Polyurethan Netzwerk sein. Über die Synthese lassen sich die Schmelztemperatur des Weichsegments (hier korrespondierend zur Schalttemperatur T_{trans}) im Temperaturbereich 48 bis 59 °C und die zur Formfixierung notwendige Mindesttemperatur (hier korrespondierend zur Kristallisationstemperatur des Weichsegments) im Temperaturbereich 18 bis 36 °C variieren. Derartige Netzwerkmaterialien zeichnen sich durch hervorragende Formgedächtniseigenschaften aus, die letztendlich von der Weichsegmentkettenlänge (Anzahl der repeating units des Polycaprolactons) und dem damit verbundenen Hart- zu Weichsegmentverhältnis und dem Grad der Quervernetzung abhängen.

[0054] Ebenso kann das FGP als Formgedächtnispolymer-Komposit ausgebildet sein. In diesem Zusammenhang wird darauf hingewiesen, dass die Begriffe Formgedächtnispolymer und Formgedächtnispolymer-Komposit hier austauschbar verwendet werden. Mit anderen Worten, kann anstelle eines Formgedächtnispolymers 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.

[0055] Vorliegend wurde ein Färbeverfahren speziell für Polymere mit Formgedächtniseigenschaften entwickelt. Dabei wurden u. a. Poly(ester urethane), epoxid- und styrolbasierte Polymere und phasensegregierte Hybridmaterialien wie Polyedrische Oligomere Silsesquioxan (POSS)-Polyurethan Netzwerke als Modellpolymere ausgewählt.

[0056] Die hier beschriebene Kennzeichnungsmethode beruht auf der Gravur von zuvor zwecks verbesserter Lesbarkeit (Kontrast) eingefärbter Oberflächen eines FGP. Das dabei eingesetzte Färbeverfahren umfasst die Schritte:

- 1) Vorbehandeln / Reinigen des Polymers mit dem Quellmittel
- 2) Einseitiges Einfärben der Polymeroberfläche
- 3) Reinigen der Polymeroberfläche mit Wasser, um überschüssige Farbstofflösung zu entfernen
- 4) Trocknen des Polymers
- 5) Gravieren mittels Laserstrahl oder mittels mechanischer oder chemischer Verfahren.

[0057] Die Reihenfolge der Schritte des Färbens und des Gravierens zeigt schematisch [Fig. 1](#).

[0058] Konventionelle Färbeverfahren führen häufig zur vollständigen Färbung von Polymeren, da der Farbstoff in der Polymermatrix verteilt wird, z.B. indem er kovalent an die Polymermatrix gebunden wird bzw. vollständig in die Polymermatrix eindringt.

[0059] Mit dem hier beschriebenen Färbeverfahren lassen sich jedoch schnell und mit verhältnismäßig geringem Aufwand die oberflächennahen Schichten eines Formgedächtnispolymers nach abgeschlossener Polymerherstellung (Polymerisation und Aushärtung) einfärben. Dies gilt insbesondere für die hier als Modellpolymere eingesetzten Poly(ester urethane) sowie für epoxid- und styrol-basierte Polymere und für chemisch quervernetzte, anorganisch-organische Hybridmaterialien wie Polyedrische Oligomere Silsesquioxan (POSS) Polyurethan Netzwerke, die allesamt über ausgeprägte Formgedächtniseigenschaften verfügen. Epoxid- und styrol-basierte Polymere mit Formgedächtnis zeigen eine signifikante Änderung der mechanischen Eigenschaften bei ihrer Glasübergangstemperatur. In „Standard Veriflex“ (styrol-basiert) und in Veriflex E2 (epoxid-basiert) (beide von demselben Hersteller CRG Industries) kann man den Glasübergang durch Kühlen einer aufgezwungenen Form unter die Glasübergangstemperatur (T_g) sowohl zum Fixieren nutzen als auch später zum thermischen Schalten durch Erwärmen auf eine Temperatur oberhalb von T_g . Im Falle von phasensegregierten Hybridmaterialien, wie beispielsweise Polyedrischen Oligomeren Silsesquioxan (POSS)-Polyurethan Netzwerken, lässt sich die Formfixierung einer oberhalb der Weichsegmenteschmelztemperatur aufgezwungenen Form durch Kristallisation des Schaltsegments (Weichsegments) bewirken; die Formrückstellung erfolgt durch Erwärmen über die Schmelztemperatur des Weichsegments.

[0060] Nach dem Färben verbleibt der Farbstoff bzw. die Farbstoffmischung in der Nähe der Oberfläche. Die vorteilhafterweise einseitig einfärbbaren Oberflächen lassen sich entweder mechanisch mittels materialabtragenden, spanabhebenden Verfahren oder chemisch abrasiv oder mittels Laserenergie strukturieren.

[0061] Als geeignete Laser kommen beispielsweise CO_2 -Laser oder materialablierende Excimer-Laser (KrF, ArF, XeCl, Nd:YAG) in Betracht. Mit Hilfe der Gravur kann die Oberfläche eines Polymerartikels so strukturiert werden, dass ein hinreichend guter Kontrast der eingebrachten Markierung gegenüber der gefärbten Polymeroberfläche vorliegt. Das betrifft beispielsweise geometrische Figuren, Schriftzeichen, Piktogramme, Ideogramme, Hieroglyphen, Symbole, Zeichen, chemische Formeln, mathematische Formeln, physikalische Formeln, Bauteilskizzen, thematische Karten, Signaturen, Graphiken, Logos, fotografische Abbildungen, Ziffern und Kodierungen wie sogenannte QR Codes, Data Matrix Codes oder Strichcodes (Barcodes). Hinzu kommt, dass die eingesetzten Farbstoffe auch dann in den gefärbten oberflächennahen Polymerschichten verbleiben, wenn beispielsweise Teilbereiche der Polymeroberfläche mit einem CO_2 Laser graviert werden, das Polymer dann thermo-mechanisch programmiert wird und durch ein zeitversetztes Auslösen des Formgedächtniseffektes im programmierten FGP der Polymerartikel in seine permanente Form zurück überführt wird. Die Verfahrensweisen der thermo-mechanischen Programmierung eines FGP sind dem Fachmann bekannt und umfassen jedwede Verformung durch mechanische Belastung (z. B. Druck- und/oder Zug- und/oder Torsions-Belastung, etc.) bei einer Temperatur im Bereich der Übergangstemperatur des FGP oder oberhalb der T_{trans} gefolgt von einer erneuten Abkühlung auf eine Formfixierungstemperatur (T_{fix}), wobei die zur Verformung aufgebrachte Kraft in weiten Teilen während des Abkühlvorgangs und Unterschreiten eines Phasenübergangs (Glas- oder Kristallisationsübergangs) abgebaut wird. Diese Art der Belastung wird hier als thermo-mechanische Formgebung bezeichnet. Die Rückstellung des FGP in seine primäre Form, d.h. das Auslösen des FGE erfolgt dann bei einer erneuten Erwärmung des Artikels – beispielsweise eines zur Markierung eines Erzeugnisses verwendeten Etiketts – bis nahe an die Übergangstemperatur (T_{trans}) oder auf eine Temperatur oberhalb der Übergangstemperatur (T_{trans}).

[0062] Dies hat den Vorteil, dass die eingravierten Informationen dann wieder mit dem bloßen Auge sichtbar sind oder dass sie durch ein Lesegerät (Scanner) problemlos erkannt werden können. Die Erzeugung fehlerfrei maschinell lesbarer Kodierungen stellt einen wesentlichen Vorteil der hier beschriebenen Verfahren und Techniken, Farbstoffe, Farbstofflösungen, und deren Verwendung dar. Die grundlegende Ursache des erreichten Effekts besteht in der Aufrechterhaltung des für eine gute Lesbarkeit erforderlichen Kontrastes nach Formrückstellung auch unter vorausgehender thermomechanischer Verformung und/oder klimatischer Belastung.

[0063] Ein weiterer wesentlicher Vorteil ist namentlich die Beständigkeit der eingebrachten Färbung gegenüber verschiedenen Belastungsszenarien, beispielsweise einer zyklischen Reprogrammierung des FGP-Artikels unter Beibehaltung der für die zuverlässige visuelle und maschinelle Lesbarkeit erforderlichen Kontrastverhältnisse. Als Kontrast wird hierbei der optische Kontrast zwischen der gefärbten Oberfläche und einer chemisch abrasiv, mechanisch oder lasertechnisch in diese Oberfläche eingebrachten Gravur bzw. einer selektiv abgetragenen Materialschicht bezeichnet.

[0064] Gemäß bevorzugten Ausführungsformen wird das hier beschriebene Färbeverfahren für die in EP 0571830 B1 bezeichneten thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethan-Elastomere verwendet. Solche thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethan-Elastomere mit verbessertem Verarbeitungsverhalten sind derar-

tige Polyurethanelastomere, die in einer mehrstufigen Umsetzung gemäß den nachfolgenden Schritten 1) bis 3) erhalten werden:

- 1) Im wesentlichen lineare Polyole mit Molekulargewichten von 500 bis 5.000 werden mit einer überschüssigen Menge Diisocyanat der allgemeinen Formel OCN-Z-NCO zu einem höhermolekularen NCO-Prepolymer, bevorzugt in einem NCO/OH-Verhältnis von 1,1:1 bis 5,0:1, umgesetzt, wobei Z ein zweiwertiges organisches Radikal ist.
- 2) Das in Schritt 1) hergestellte NCO-Prepolymer wird mit der Restmenge Diisocyanat gemischt, wobei insgesamt unter Hinzuziehung sämtlicher Reaktionskomponenten der Stufen 1), 2) und 3) ein NCO/aktives H-Verhältnis von 0,9:1 bis 1,2:1 eingestellt wird.
- 3) Das in Schritt 2) hergestellte Gemisch wird mit wenigstens einem niedermolekularen Diol- und gegebenenfalls einem Triol- und/oder Diamin-Kettenverlängerer mit Molekulargewichten im Bereich von 62 bis 500 zum Polyurethan umgesetzt.

[0065] In hier beschriebenen Ausführungsbeispielen wurden gemäß der vorstehend beschriebenen mehrstufigen Synthese erhaltene Polyurethanelastomere in Form von Zuschnitten planparalleler Platten als FGP eingesetzt, wie beschrieben einseitig gefärbt, auf der gefärbten Seite mit einer Gravur versehen, mit einem CO_2 -Laser oder mittels Sand- oder Wasserstrahlschneiden zurecht geschnitten (in Etikettenform gebracht) und wahlweise durch Zug oder Druckbelastung thermo-mechanisch programmiert und verschiedenen weiteren Belastungsszenarien oder direkt nach Gravur und Zuschnitt verschiedenen Belastungsszenarien ausgesetzt.

[0066] Gemäß weiteren Ausführungsformen können mit dem beschriebenen Färbeverfahren Blockcopolymere bestehend aus trans-Polyisopren und Urethanen markiert werden. Derartige Formgedächtnispolymere zeigen einen ausgeprägten Formgedächtniseffekt. Ihre Rückstelltemperatur liegt bei 65 °C , die Kristallisationstemperatur ist abhängig von der chemischen Zusammensetzung und kann zwischen 0 und 30 °C eingestellt werden. Gemäß weiteren Ausführungsbeispielen wird die Glasübergangstemperatur (T_g) und damit die Elastizität des Formgedächtnispolymers bei Raumtemperatur über die molare Zusammensetzung der für die Formgedächtnispolymer-Matrix verwendeten Reaktionspartner (Rohmaterialien) eingestellt.

[0067] Über das Formulierungsverhältnis der zur Herstellung des jeweiligen Polyurethans verwendeten Polyole und Diisocyanate sowie der gewählten Kettenverlängerer kann ein der jeweiligen Anwendung angepasster Wert eingestellt werden. Beispielhaft sind nachfolgend vierzig verschiedene Formulierungen für den Erhalt eines FGP aus verschiedenen Komponenten (Rohmaterialien) in Anlehnung an US 5,145,935 tabellarisch angeführt.

[0068] Die generelle Formel der 40 synthetischen Polyurethan-Elastomere lautet:
 $\text{HOR}''\text{OCONH}(\text{RNHCOOR}'\text{OCONH})_n\text{RNHCOOR}''\text{OCONH}(\text{RNHCOOR}'\text{OCONH})_m\text{RNHCOOR}''\text{OH}$ mit $m = 1 \sim 16$, $n = 0 \sim 16$.

Tabelle 1

Rohmaterialien und molares Formulierungsverhältnis	Molekular- gewicht	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
<u>Diisocyanat</u>																					
2,4-Toluen diisocyanat	174	1,5		1,5																	
4,4' -Diphenylmethan diisocyanat	250		1,5						1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,2	1,8	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35
4,4' -Diphenylmethan diisocyanat (Carbodiimid-modifiziert)	290			1,5																	
4,4' -Diphenylmethan diisocyanat (Carbodiimid-modifiziert)	303	1,5	1,5																		
Hexamethylene diisocyanat	168						1,5														
<u>Polylol</u>																					
Polypropylenglykol	400																				
Polypropylenglykol	700	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Polypropylenglykol	1000	0,88																			
1,4-Butanglykoladipat	600																			1,0	
1,4-Butanglykoladipat	1000																			1,0	
1,4-Butanglykoladipat	2000																				1,0
Polytetramethylen glykol	650																				
Polytetramethylen glykol	850																				
Polytetramethylen glykol	1000																				
Polyethylenglykol	600																				1,0
Bisphenol-A + Propylenoxid	800	1,0																			
<u>Kettenverlängerer</u>																					
Ethylenglykol	62								0,51												
1,4-Butanglykol	90	0,51								0,51											
Bis(2-Hydroxyethyl)hydrochinon	198												0,51								
Bisphenol-A + Ethylenoxid	327											0,51						0,21	0,81	0,36	0,36
Bisphenol-A + Ethylenoxid	360	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51
Bisphenol-A + Propylenoxid	360																				0,51
<u>Meßwerte physikalischer Größen</u>																					
T _g (°C)		24	-10	15	-11	14	16	-45	9	6	12	16	-7	-6	-4	25	5	-22	10	-18	-45
E/E'		170	73	69	23	129	133	20	117	128	97	111	49	12	105	53	37	81	100	29	30
Kristallinitätsgrad (Gew.-%)			20	20	30		25					20	30		20	25				25	25

Tabelle 1

Rohmaterialien und molares Formulierungsverhältnis	Molekulargewicht	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
<u>Diisocyanat</u>																					
2,4-Toluen diisocyanat	174	1,5		1,5																	
4,4' -Diphenylmethan diisocyanat	250		1,5						1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,2	1,8	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35
4,4' -Diphenylmethan diisocyanat (Carbodiimid-modifiziert)	290			1,5																	
4,4' -Diphenylmethan diisocyanat (Carbodiimid-modifiziert)	303	1,5	1,5																		
Hexamethylene diisocyanat	168						1,5														
<u>Polylol</u>																					
Polypropylenglykol	400																				
Polypropylenglykol	700	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Polypropylenglykol	1000	0,88																			
1,4-Butanglykoladipat	600																			1,0	1,0
1,4-Butanglykoladipat	1000																				1,0
1,4-Butanglykoladipat	2000																				1,0
Polytetramethylen glykol	650																				
Polytetramethylen glykol	850																				
Polytetramethylen glykol	1000																				
Polyethylenglykol	600																				
Bisphenol-A + Propylenoxid	800	1,0																			
<u>Kettenverlängerer</u>																					
Ethylenglykol	62								0,51												
1,4-Butanglykol	90	0,51								0,51											
Bis(2-Hydroxyethyl)hydrochinon	198												0,51								
Bisphenol-A + Ethylenoxid	327													0,51							
Bisphenol-A + Ethylenoxid	360		0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,21	0,81	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36
Bisphenol-A + Propylenoxid	360																				
<u>Meßwerte physikalischer Größen</u>																					
T _g (°C)		24	-10	15	-11	14	16	-45	9	6	12	16	-7	-6	-4	25	5	-22	10	-18	-45
E/E'		170	73	69	23	129	133	20	117	128	97	111	49	12	105	53	37	81	100	29	30
Kristallinitätsgrad (Gew.-%)			20	20	30		25					20	30		20	25				25	25

[0069] Die für das Färben oberflächennaher Schichten von FGP geeigneten Farbstoffe umfassen Triarylmetanfarbstoffe wie Hydroxytriphenylmethanfarbstoffe, Phthaleine und Sulfonphthaleine, und Aminotriphenylmethanfarbstoffe wie Kristallviolett-Farbstoffe, Fuchsin-Farbstoffe, Phenol-Farbstoffe und Malachitgrün-Farbstoffe, sowie die kationischen Farbstoffe bestehend aus den Verbindungen Basic Blue 8 (Victoria Blue, (4-((4-Dimethylamino)phenyl)(4-toluidino-1-naphthyl)methylen)cyclohexa-2,5-dien-1-yliden) dimethylammoniumchlorid

rid)), Basic Red 28 bzw. 3-[(1,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)ethyliden]-9-ethyl-3H-carbazoliumchlorid, Basic Green 1 bzw. Ethyl Green bzw. Brilliant Green bzw. (4-[(4-Diethylamino)- α -phenylbenzyliden]-N,N-diethylcyclohexa-2,5-dienylidenammonium hydrogensulfat), Nilblau (Basic Blue 12, 5-Amino-9-(diethylamino)benzo[a]phenoxazin-7-ium) und Methylenblau (Basic Blue 9, 3,7-Bis(dimethylamino)phenothiaziniumchlorid).

[0070] Nachfolgend werden beispielhafte Farbstoff- und Lösungsmittelzusammensetzungen für die Farben Schwarz, Grün, Blau und Rot angeführt, die für das Färben von Poly(ester urethanen), von epoxid-basierten und von styrol-basierten Polymeren mit Formgedächtnis und von chemisch quervernetzten, anorganisch-organischen Hybridmaterialien wie Polyedrischen Oligomeren Silsesquioxan (POSS)-Polyurethan Netzwerken mit Formgedächtnis besonders geeignet sind:

Schwarze Färbelösung:	Ethanol (79 Gew%), Milchsäureethylester (8 Gew%), Victoria Blue B (2 Gew%), Basic Green 1 (5.5 Gew%), Basic Red 28 (5.5 Gew%).
Grüne Färbelösung:	Ethanol (48 Gew%), Aceton (48 Gew%), Milchsäureethylester (2 Gew%), Basic Green 1 (2 Gew%).
Blaue Färbelösung 1:	Ethanol (48 Gew%), Aceton (48 Gew%), Milchsäureethylester (2 Gew%), Victoria Blue R (2 Gew%).
Blaue Färbelösung 2:	Ethanol (48 Gew%), Aceton (48 Gew%), Milchsäureethylester (2 Gew%), Victoria Blue B (2 Gew%).
Rote Färbelösung:	Ethanol (88 Gew%), Milchsäureethylester (9.5 Gew%), Basic Red 28 (2.5 Gew%).

[0071] Hinter den Trivial- oder Handelsnamen geeigneter Farbstoffe verbergen sich die nachfolgend entsprechend aufgeführten Substanzen: Basic Red 28 (Deutsch: Basischrot 28): 3-[(1,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)ethyliden]-9-ethyl-3H-carbazoliumchlorid bzw. Engl.: 3H-Carbazolium,3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-ylidene)ethylidene]-9-ethyl-3H-carbazoliumchloride; Basic Green 1 (Deutsch: Brillantgrün): (4-[(4-Diethylamino)- α -phenylbenzyliden]-N,N-diethylcyclohexa-2,5-dienylidenammonium hydrogensulfat) bzw. Engl.: [4-[4-(Diethylamino)benzhydrylene]cyclohexa-2,5-dien-1-ylidene]diethylammonium hydrogen sulphate; Victoria Blue R (im Englischen auch als Basic Blue 11 bezeichnet; Deutsch: Viktoriablau R oder Kornblau R): Deutsch: Bis(4-dimethylaminophenyl)-(4-ethylamino-1-naphthyl)-methylum-hydrochlorid bzw. Engl.: N-(4-((4-(dimethylamino)phenyl)(4-(ethylamino)-1-naphthalenyl)methylene)-Methanaminium-2,5-cyclohexadien-1-ylidene)-N-methyl-, chloride und Victoria Blue B (Deutsch: Nachtblau oder Viktoriablau B): Bis(4-dimethylaminophenyl)-(4-anilino-1-naphthyl)-methylum-hydrochlorid bzw. Engl.: N-[4-[[4-(dimethylamino)phenyl][4-(phenylamino)-1-naphthyl]methylene]-2,5-cyclohexadien-1-ylidene]-N-methyl-Methanaminium, chloride

[0072] Dem Fachmann ist bekannt, dass die Zusammensetzung der Färbelösungen variiert werden kann. Insbesondere kann das Mengenverhältnis der Lösungsmittel in der Mischung variiert werden. Ebenso können die eingesetzten Farbstoffe durch gleichwertige oder verwandte Substanzen der gleichen oder einer verwandten Stoffgruppe ersetzt werden. Genauso kann der Mengenanteil des bzw. der Farbstoffe in der Färbelösung variiert werden. Vorteilhafterweise ergeben sich daraus abgewandelte Farbtöne oder Farbintensitäten.

[0073] Nachstehend sind Ergebnisse von Untersuchungen des Färbeverhaltens und von Beständigkeitsuntersuchungen aufgeführt. Das beschriebene Verfahren wurde wie dargelegt an unterschiedlichen Polymeren mit Formgedächtnis erprobt.

[0074] Zunächst wird die Oberfläche des Formgedächtnispolymers zumindest an der Stelle gereinigt, die gefärbt werden soll. Dazu kann ein Lösungsmittel oder eine lösungsmittelhaltige Zusammensetzung verwendet

werden. Danach wird das jeweilige Quellmittel aufgetragen. Ein Quellmittel ist ein organisches Lösungsmittel das geeignet ist auf Grund seines Molekulargewichts und seiner Polarität wenigstens in eine Phase eines Blockcopolymeren mit Formgedächtniseigenschaften (das FGP), beispielsweise durch Diffusion, einzudringen und dabei deren Volumenzunahme zu bewirken. Im Ergebnis quillt das FGP. Im Falle von Poly(ester urethanen), styrol- und epoxid-basierten Polymeren mit Formgedächtnis erwiesen sich Aceton, Dichlormethan und N,N-Dimethylformamid bzw. die Gemische dieser Lösungsmittel als sehr gut geeignete Quellmittel. Im Falle von chemisch quervernetzten, anorganisch-organischen Hybridmaterialien wie Polyedrischen Oligomeren Silsesquioxan (POSS)-Polyurethan Netzwerken war es Dichlormethan. Nach etwa 1 bis 60 s Einwirkzeit bei Raumtemperatur (23 °C) wird das verbliebene Quellmittel mit einem fusselfreien Tuch von der Polymeroberfläche entfernt und dann die Farbstofflösung mit einem Pinsel, einer Farbrolle oder ähnlichem Gerät bei Raumtemperatur gleichmäßig auf der Oberfläche des Formgedächtnispolymers verteilt. Alternativ kann im Tauchbeschichtungsverfahren das Polymer einseitig in eine Farbstofflösung getaucht und anschließend an der Luft getrocknet werden. Ebenso ist das Aufbringen der Polymerlösung auf das Substrat mittels Sprüh- oder Rotationsbeschichtung möglich.

[0075] An Querschnitten der behandelten Oberflächen ist nachweisbar, dass die Eindringtiefe des Farbstoffes u.a. abhängig ist von der Quellzeit, der eingestellten Farbstoffkonzentration und der Polarität des gewählten Lösungsmittels. Typischerweise wurden an Mikrotomschnitten beispielsweise bei Poly(ester urethanen) und auch epoxid-basierten Polymerproben Eindringtiefen des Farbstoffs/Farbstoffgemischs von etwa 90 bis 110 Mikrometern nachgewiesen.

[0076] Oberflächengefärbtes und anschließend CO₂-Laser-gekennzeichnetes (Gravurtiefe, korrespondierend zur Eindringtiefe des Farbstoffs: 90 bis 110 Mikrometer) Poly(ester urethan) mit Formgedächtnis: Nach 164 h im Trockenschrank bei 60°C ist keine Veränderung der schwarz oder grün eingefärbten Oberfläche zu beobachten.

[0077] Nach einer Bewitterung während 70 h bei UVA Einstrahlung einer Bestrahlungsstärke von 38 W/m² (23 °C, 50% Luftfeuchte) ist der Kontrast schwarz gefärbter Poly(ester urethan)-Proben weiterhin gut und auch nach 164 h noch ausreichend.

[0078] Oberflächengefärbtes und anschließend CO₂-Laser-gekennzeichnetes (Gravurtiefe: 130 bis 150 Mikrometer) epoxid-basiertes Polymer mit Formgedächtnis mit einer Schalltemperatur von 62 °C: Bei dem epoxidbasierten Polymer mit Formgedächtnis ist nach 44 Stunden Lagerung in vollentsalztem Wasser (VE-Wasser) bei 23 °C keine signifikante Veränderung der blau oder rot gefärbten Oberfläche zu erkennen. Die Gravur ist noch vollständig lesbar und das Lösungsmittel weist keine Färbung auf, folglich wurde kein Farbstoff ausgewaschen. Nach 44 h bei 60°C im Trockenschrank sieht das blau gefärbte, epoxid-basierte Polymer mit Formgedächtnis nahezu unverändert aus. Nach 44 h im Trockenschrank bei 60°C ist keine Veränderung der blau oder rot gefärbten Oberfläche zu beobachten. Nach 44 h UVA-Bewitterung (Bestrahlungsstärke von 38 W/m², 23 °C, Luftfeuchte: 50%) ist der Kontrast blau gefärbter epoxidbasierter Proben sehr gut. Nach 44 h UVA-Bewitterung (Bestrahlungsstärke von 38 W/m², 60 °C, Luftfeuchte: 16%) ist der Kontrast ursprünglich blau gefärbter epoxid-basierter Proben sehr gut, die Farbe wechselte jedoch von blau nach grün.

[0079] Oberflächengefärbtes und anschließend CO₂-Laser-gekennzeichnetes epoxid-basiertes Polymer mit Formgedächtnis mit einer Schalltemperatur von 105 °C: Nach 89 h Lagerung in VE-Wasser bei 23 °C ist keine Veränderung der Blau- oder Schwarzfärbung zu erkennen. Nach 89 h bei 60 °C in VE Wasser ist ein leichter Farbverlust bei blau gefärbten Proben zu erkennen der den Kontrast nur unwesentlich verschlechtert. Nach 89 h im Trockenschrank bei 60°C ist keine Veränderung der blau oder rot eingefärbten Oberfläche zu beobachten. Nach 89 h UVA-Bewitterung (Bestrahlungsstärke von 38 W/m², 23 °C, Luftfeuchte: 50%) ist der Kontrast blau gefärbter epoxid-basierter Proben sehr gut. Nach 89 h UVA-Bewitterung (Bestrahlungsstärke von 38 W/m², 60 °C, Luftfeuchte: 16%) ist der Kontrast der blau und schwarz gefärbten, epoxid-basierten Proben gut.

[0080] Nach der Einfärbung der oberflächennahen Schichten von FGP lässt sich durch eine Lasergravur ein derart starker Kontrast zwischen gravierten und nicht gravierten Bereichen erzeugen, dass die Identifikation von Logos, Zeichen, Symbolen bzw. das Auslesen von QR-Codes, DataMatrix-Codes oder von Barcodes aus den Polymeroberflächen sowohl vor der Programmierung der Formgedächtnispolymere als auch nach vollständig erfolgter Formrückstellung (d.h. nach dem Auslösen des Formgedächtnisübergangs) ermöglicht wird.

[0081] Ergebnisse entsprechender Untersuchungen zur Beständigkeit der eingebrachten Kodierungen werden nachfolgend an Figuren beschrieben. In der [Fig. 1A](#) ist der Schritt des Färbens schematisch dargestellt. In der [Fig. 1B](#) ist der Schritt des Gravierens der gefärbten Polymeroberfläche schematisch dargestellt. In [Fig. 2](#)

sind beispielhaft Etiketten aus Poly(ester urethan) mit einseitig blau gefärbten Oberflächen gezeigt, die in einem eingravierten QR(M) Code versehen sind (sogenannte smart labels). QR Codes sind mit einem geeigneten Lesegerät auslesbar. Als Lesegerät wurde hier beispielhaft ein sogenanntes Smartphone eingesetzt. Zum Lesen der QR Codes wurde ein sogenanntes Smartphone [Samsung Galaxy S I9000 mit Android™-Betriebssystem in der Version 2.3.3, verwendet, das mit einem 1,4 GHz Prozessor und 5.0 Megapixel Kamera (2560 × 1920 Pixel)] mit Autofokusfunktion ausgestattet ist. Die verwendete Software war der Barcode Scanner (Version 3.6) des ZXing "zebra crossing" Teams. Diese wurde kostenfrei als Software-Anwendung („App“) aus dem Android Market™ heruntergeladen (open source).

[0082] Ebenso können andere Kombinationen einer geeigneten Kamera oder eines Scanners mit angepasster Steuerungs- oder Bilderkennungssoftware zum maschinellen Lesen der Darstellung verwendet werden.

[0083] Die hier beschriebenen Versuche zur Auslesbarkeit des erzeugten QR Codes wurden bei Tageslicht durchgeführt. Dabei betrug der Abstand zwischen dem QR Code und der Kameralinse in etwa 10 cm. Es können ebenso andere geeignete Lesegeräte verschiedener Hersteller verwendet werden.

[0084] Die Gravur wurde mit einem CO₂-Laser nach dem Färben der Oberfläche des Polymers vorgenommen. Der QR Code enthält die Information „BAM QRM-Label“. Die erste Reihe der Bilder in [Fig. 2](#) zeigt den Ausgangszustand A0. Das erste Bild der ersten Zeile verdeutlicht zur Charakterisierung herangezogene typische Abmessungen (Dimensionen) der als Prüflinge verwendeten Etiketten. Das unverformte Etikett (A0) hat die Dimensionen $a_0 = 50$ mm, $c_0 = 25.3$ mm, $d_0 = 25.3$ mm, Dicke = 2.1 mm). Die Proben wurden unter Verwendung einer Zugprüfmaschine unter definierten Bedingungen verformt: Nach dem Einspannen in die Klemmen der Zugprüfmaschine (Klemmabstand $b_0 = 30$ mm) wurde das Etikett auf 60 °C erwärmt und mit einer Verstreckrate von 30 mm/min auf den maximalen Verstreckungsgrad $\Delta b/b_0$ von 50% (B), 100% (C), 150% (D) und 200% (E) verformt. Der auf diese Weise dem Prüfling aufgezwungene Zustand wurde durch Abkühlen auf die Formfixierungstemperatur (T_{fix}) von -15 °C stabilisiert.

[0085] Details der zur Deformation aufgewendeten Kräfte und der jeweiligen Verzerrung sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Deformationsparameter für Etiketten der Maße $a_0 = 50$ mm, $c_0 = 25.3$ mm, $d_0 = 25.3$ mm, Dicke = 2.1 mm			Etikett im temporär fixierten Zustand (1): QR Code verzerrt			Etikett nach dem Auslösen des Formgedächtniseffektes (2)		
maximale Kraft [N]	Verstreckung $\Delta b/b_0$ [%]	QR Code Verzerrung			QR Code Verzerrung			
		$\Delta c/c_0$ [%]	$\Delta d/d_0$ [%]	QR Code lesbar ?	$\Delta c/c_0$ [%]	$\Delta d/d_0$ [%]	QR Code lesbar ?	
B	48.3	50.0	54.2	-11.5	nein	6.0	-2.8	ja
C	59.1	100.0	99.1	-14.3	nein	13.0	-5.9	ja
D	64.8	150.0	143.3	-17.5	nein	20.8	-6.8	ja
E	70.7	200.0	182.3	-20.6	nein	27.2	-7.1	ja

[0086] Die Tabelle zeigt die aus der Verstreckung resultierenden Deformationsparameter für oberflächengefärbte und mit einem QR Code gekennzeichnete Etiketten aus Poly(ester urethan), deren bewusste Verzerrung für den temporär fixierten Zustand 1, d.h. den unkenntlich gemachten Code, den Zustand 2 nach dem Schalten des Polymers, bzw. nach dem Auslösen des Formgedächtniseffektes, sowie die jeweilige automatische Auslesbarkeit, die hier mittels eines handelsüblichen Smartphones ermittelt wurde. Der standardmäßig im eingravierten QR Code enthaltene Information „BAM QRM-Label“ war vor der Deformation durch Zugkraft mit einem Smartphone generell lesbar. Die angegebenen Kenngrößen b, c und d sind in [Fig. 2](#) im Bild „A0“ grafisch gekennzeichnet. Die angegebene Dicke bezieht sich auf das ungravierte Material.

[0087] Die linke Bilderserie der [Fig. 2](#) zeigt ab dem zweiten Bild von oben die temporäre, nicht auslesbare Form der vier unterschiedlich stark verformten (funktionalisierten) Etiketten nach dem Erwärmen auf 23 °C

(B1, C1, D1 und E1). Erst das erneute Erwärmen der Etiketten auf 60 °C und somit auf eine Temperatur, die oberhalb der materialspezifischen Schalltemperatur liegt, führte weitestgehend zur Formrückstellung.

[0088] Das demonstrieren die Bilder in der rechten Bilderserie (B2, C2, D2 und E2). Die QR Codes der Etiketten sind nach der Formrückstellung erneut mit einem Smartphone lesbar. Somit kann mit dem beschriebenen thermo-mechanischen Behandlungsverfahren eine zunächst eingravierte (z.B. automatisch auslesbare) Information unkenntlich gemacht werden, ohne dabei die im Polymer gespeicherte Information selbst zu vernichten. Durch aktives Auslösen des Formgedächtniseffektes mittels Erwärmen kann die Auslesbarkeit des Etiketts wiederhergestellt werden.

[0089] In [Fig. 3](#) sind entsprechende Bilder zur Verstreckung von Etiketten aus epoxid-basiertem, getempertem FGP zusammengestellt. Das genutzte Material Veriflex E2 wird von CRG Industries (Dayton, OH, USA) hergestellt. Seine Schalltemperatur beträgt 62 °C.

[0090] Das epoxid-basierte FGP wurde einseitig blau eingefärbt und mit einem QR Code versehen, der mit einem CO₂-Laser nach dem Färben eingraviert worden ist. Analog zu den Ergebnissen in [Fig. 2](#) wurde auch hier der Ausgangszustand als A0 bezeichnet. Der QR Code enthält wiederum die Information "BAM QRM-Label". Das unverformte Etikett (A0) hat die Dimensionen $a_0 = 50$ mm, $c_0 = 25.3$ mm, $d_0 = 25.3$ mm und die Dicke = 3.5 mm. Nach dem Einspannen in die Klemmen der Zugprüfmaschine (Klemmabstand $b_0 = 30$ mm) wurde das Etikett auf 80 °C erwärmt und mit einer Verstreckrate von 30 mm/min auf den maximalen Verstreckungsgrad $\Delta b/b_0$ von 50% (B), 100% (C), 150% (D) und 200% (E) verformt. Der auf diese Weise aufgezwungene Zustand wurde durch Abkühlen auf die Formfixierungstemperatur von 23 °C stabilisiert. Die linke Bilderserie zeigt ab dem zweiten Bild von oben die Etiketten in der temporären Form der vier unterschiedlich stark funktionalisierten Etiketten B1, C1, D1 und E1, wobei die QR Codes der Etiketten C1, D1 und E1 nicht mehr mit einem Smartphone lesbar waren. Erst das erneute Erwärmen auf 80 °C und somit auf eine Temperatur oberhalb der materialspezifischen Schalltemperatur führte weitestgehend zur Formrückstellung wie in der rechten Bilderserie mit den Bildern B2, C2, D2 und E2 gezeigt. Nach der Formrückstellung ist der QR Code erneut automatisch auslesbar. Das wurde beispielhaft mit Hilfe eines Smartphones belegt.

[0091] Details der zur Deformation aufgewendeten Kräfte und der jeweiligen Verzerrung sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Deformationsparameter für Etiketten der Maße $a_0 = 50$ mm, $c_0 = 25.3$ mm, $d_0 = 25.3$ mm, Dicke = 3.5 mm		Etikett im temporär fixierten Zustand (1): QR Code verzerrt			Etikett nach dem Auslösen des Formgedächtniseffektes (2)			
		Verstreckung	QR Code Verzerrung		QR Code Verzerrung		QR Code lesbar ?	
maximale Kraft [N]	$\Delta b/b_0$ [%]	$\Delta c/c_0$ [%]	$\Delta d/d_0$ [%]	QR Code lesbar ?	$\Delta c/c_0$ [%]	$\Delta d/d_0$ [%]	QR Code lesbar ?	
B	18.9	50.0	46.0	-10.4	ja	1.3	-3.1	ja
C	21.9	100.0	93.5	-19.5	nein	2.8	-4.0	ja
D	24.3	150.0	140.8	-25.9	nein	4.7	-4.2	ja
E	32.8	200.0	182.2	-31.4	nein	6.8	-5.5	ja

[0092] Vorstehende Tabelle zeigt die aus der Verstreckung resultierenden Deformationsparameter für oberflächengefärbte, mit einem QR Code gekennzeichnete Etiketten aus epoxid-basiertem, getempertem FGP, die für den temporär fixierten Zustand (1) erreichte Verzerrung des QR Codes und den Zustand (2) nach dem Schalten des Polymers, d. h. nach dem Auslösen des Formgedächtniseffektes und der dabei erreichten Rückstellung. Neben der Überprüfung der automatischen Auslesbarkeit, auch hier beispielhaft mit einem handelsüblichen Smartphone, wird die noch erhaltene Verzerrung an Hand typischer Maße gesondert angegeben. Die in die Etiketten eingravierte QR Code Information "BAM QRM-Label" war generell vor der durch Zugkraft

bewirkten Deformation automatisch auslesbar (Smartphone). Die vom QR Code abgenommenen Kenngrößen b, c und d sind in [Fig. 3](#) im Bild A0 definiert.

[0093] [Fig. 4](#) zeigt die Kombination von Färbeverfahren, QR Code Kennzeichnung, Programmierung und automatischem Auslesen des QR Codes am Beispiel von Etiketten aus Poly(ester urethan). Die thermo-mechanische Programmierung erfolgte hier mittels Kompression des eingravierten Codes.

[0094] Eine Oberfläche einer als smartes Etikett gedachten Materialprobe aus Poly(ester urethan) wurde einseitig blau gefärbt und mit einem QR(M) Code versehen, der mit einem CO₂-Laser nach dem Färben eingraviert wurde. Der QR Code enthält die Information "BAM QRM-Label". Das unverformte Etikett links im Bild (0) mit den Abmaßen 25 × 25 × 2 mm³ wurde auf 60 °C erwärmt und mit einer Auflast von 3800 N komprimiert. Der auf diese Weise aufgezwungene Zustand wurde durch Abkühlen auf die Formfixierungstemperatur von -15°C stabilisiert. Nach Erwärmen auf 23 °C ergab sich die in der Bildmitte dargestellte temporäre Form (1). Der QR-Code ist in diesem Zustand mit einem Smartphone nicht auslesbar. Erst das erneute Erwärmen auf 60 °C und somit auf eine Temperatur oberhalb der materialspezifischen Schalttemperatur führte zur weitestgehenden Formrückstellung, rechts im Bild dargestellt (2) und zur Wiederherstellung der Auslesbarkeit.

[0095] [Fig. 5](#) zeigt ein weiteres Ausführungsbeispiel eines intelligenten Etiketts mit Formgedächtnis. Aus der beschriebenen Kombination von Färbeverfahren, QR Code Kennzeichnung, thermomechanischer Programmierung und maschinellm Auslesen des QR Codes mit Hilfe eines geeigneten Lesegerätes (Smartphone) wurden hier Etiketten aus epoxid-basiertem, getempertem Formgedächtnispolymer des Typs Veriflex E2 von CRG Industries Ohio, USA hergestellt und untersucht. Die thermo-mechanische Programmierung erfolgte hier mittels Kompression des eingravierten Codes. Die Schalttemperatur dieses Polymers liegt bei 62 °C.

[0096] Wiederum wurde die einseitig blau gefärbte Oberfläche des Materials mit einem QR(M) Code versehen, indem eine CO₂-Lasergravur vorgenommen wurde. Der QR Code enthält die Information "BAM QRM-Label". Das unverformte Etikett links in [Fig. 5](#), Bild (0) mit den Abmaßen 25 × 25 × 3.5 mm³ wurde auf 80 °C erwärmt und mit einer Auflast von 1000 N komprimiert. Der auf diese Weise aufgezwungene Zustand wurde durch Abkühlen auf die Formfixierungstemperatur von 23°C in der temporären Form stabilisiert. Dieser Zustand (1) ist in der Bildmitte gezeigt. Der QR Code des deformierten Etiketts kann mit einem Smartphone nicht ausgelesen werden. Erst das erneute Erwärmen auf 80 °C und somit auf eine Temperatur oberhalb der materialspezifischen Schalttemperatur führte weitestgehend zur Formrückstellung (2) und zur Wiederherstellung der Auslesbarkeit.

[0097] [Fig. 6](#) zeigt verschiedene Materialproben nach Einfärben einer Oberfläche. [Fig. 6A](#) zeigt Proben des Epoxid-basierten FGP Veriflex E2 des Herstellers CRG Industries (OH, USA). Das Material hat eine Übergangstemperatur T_{trans} von 105 °C. Oben im Bild ist eine rot eingefärbte Probe, darunter eine mittels Färbelösung blaue eingefärbte Probe gezeigt.

[0098] [Fig. 6B](#) zeigt oberflächengefärbtes epoxid-basiertes Polymer der Marke Veriflex E2, getempert, T_{trans} = 62 °C (Hersteller: CRG Industries, OH, USA). In diesem Fall wurde zum einen (links) eine schwarze, zum anderen (rechts) eine blaue Färbelösung verwendet.

[0099] [Fig. 7](#) zeigt eine vergleichende Übersicht der Ergebnisse zur Beständigkeit der beiden oberflächengefärbten Polymere mit Formgedächtnis hinsichtlich ihres Vermögens, die ursprüngliche Ausgangsform nach einer Deformation des die QR-Kodierung tragenden Probenareals wieder einzunehmen. Es ist gut erkennbar, dass die Proben in ihre ursprüngliche Form zurückkehren.

[0100] Um die Beständigkeit der Einfärbung der Polymere mit den beschriebenen Färbelösungen zu prüfen, wurden Vergleichsproben unter verschiedenen Bedingungen einer definierten UVA-Strahlung ausgesetzt und bewittert.

[0101] Die betreffenden Ergebnisse für oberflächengefärbtes und anschließend CO₂-Laser-gekennzeichnetes Poly(ester urethan) mit Formgedächtnis sind in [Fig. 8](#) dargestellt. [Fig. 8A](#) zeigt den Vergleich von schwarz (unten) und grün (oben) eingefärbten Proben nach einer Lagerung über 164 h im Trockenschrank bei 60°C. Es ist keine Veränderung der schwarz oder grün eingefärbten Oberfläche des Polymers zu beobachten.

[0102] [Fig. 8B](#) zeigt die Kontrastverhältnisse einer schwarz eingefärbten und mittels Laser gravierten Oberfläche des Poly(ester urethan) nach 70 Stunden UVA-Bewitterung bei einer UVA-Bestrahlungsstärke von 38 W/m², einer Temperatur von 23 °C und einer Luftfeuchte von 50%. Wie ersichtlich, ist der Kontrast der ursprünglich schwarz gefärbten Poly(ester urethan)-Probe weiterhin gut. [Fig. 8C](#) zeigt dieselbe Probe nach fortgesetzter

Bewitterung über insgesamt 164 h. Wie ersichtlich, ist der Kontrast noch ausreichend für eine gute Lesbarkeit der eingravierten Struktur.

[0103] [Fig. 9](#) zeigt die Ergebnisse zur Untersuchung der Beständigkeit gefärbter und lasergravierter Probe­stücke von epoxid-basiertem Polymer mit Formgedächtnis (Schalttemperatur ~ 105 °C) in vollentsalztem Wasser (VE-Wasser). Gemäß [Fig. 9A](#) sind nach 44 h Lagerung in VE-Wasser bei 23 °C keine Veränderungen der blauen (links im Bild) oder der roten Farbe (rechts im Bild) zu erkennen. Die Gravur ist noch vollständig lesbar und das Lösungsmittel weist keine Färbung durch ausgewaschenen Farbstoff auf.

[0104] [Fig. 9B](#) zeigt eine blau gefärbte und lasergravierte Materialprobe des epoxid-basierten Polymers mit Formgedächtnis nach 44 h Lagerung bei 60 °C in VE Wasser. Die Probe weist einen nahezu unverändert kräftigen Kontrast auf.

[0105] In [Fig. 10](#) ist ein Vergleich von Ergebnissen der Beständigkeit oberflächengefärbter Polymere mit Formgedächtnis auf der Basis von epoxidbasierten Materialien (Schalttemperatur ~ 62 °C oder 105 °C) gegenüber einer 44-stündigen Bewitterung gezeigt. Im jeweiligen Bild sind die unbehandelten Kontrollproben jeweils unten, die bewitterte Probe jeweils oben gezeigt. Die Bewitterungsbedingungen waren:

[0106] [Fig. 10A](#): blau gefärbte Probe (Schalttemperatur ~ 105 °C) im Trockenschrank bei 60°C;

[0107] [Fig. 10B](#): rot gefärbte Probe (Schalttemperatur ~ 105 °C) im Trockenschrank bei 60°C;

[0108] [Fig. 10C](#): blau gefärbte Probe (Schalttemperatur ~ 62 °C) unter UVA-Exposition bei einer Bestrahlungsstärke von 38 W/m², 23 °C und einer Luftfeuchte von 50%;

[0109] [Fig. 10D](#): blau gefärbte Probe (Schalttemperatur ~ 62 °C) unter UVA-Exposition bei einer Bestrahlungsstärke von 38 W/m², 60 °C und einer Luftfeuchte von 16%.

[0110] Wie ersichtlich, erwiesen sich die rot und blau gefärbten Proben nach einer Wärmebehandlung über 44 Stunden bei 60°C im Trockenschrank als beständig. Die wie beschrieben bei 23 °C bewitterte blau gefärbte Probe ([Fig. 10C](#)) wies nach wie vor einen sehr guten Kontrast auf. Ein derartig guter Kontrast bleibt auch nach einer Bewitterung bei 60°C erhalten ([Fig. 10D](#)), jedoch wechselte die Farbe von blau nach grün.

[0111] Weitere Untersuchungen zur Beständigkeit wurden an einem getemperten epoxidbasierten Polymer mit Formgedächtnis vorgenommen, das eine niedrigere Schalttemperatur von ~ 62 °C aufweist. Die entsprechenden Ergebnisse sind in [Fig. 11](#) gezeigt. [Fig. 11A](#) zeigt blau (links) und schwarz (rechts) gefärbte Proben nach 89 h Lagerung in VE-Wasser bei 23 °C. Es ist keine Veränderung der Blau- oder Schwarzfärbung zu erkennen. [Fig. 11B](#) zeigt einen leichten Farbverlust bei einer blau gefärbten Probe nach 89 h Lagerung bei 60 °C in VE Wasser.

[0112] [Fig. 12](#) zeigt eine Übersicht der Ergebnisse der Bewitterung an getemperten epoxid-basierten Proben einer Schalttemperatur von ~ 62 °C. Die trockene Hitzebehandlung bei 60°C im Trockenschrank über 89 h bewirkt keine Farbänderung, weder für blau, noch für schwarz gefärbtes Material (vgl. oberste Zeile). Nach 89-stündiger Bewitterung unter UVA- Exposition einer Bestrahlungsstärke von 38 W/m² bei 23 °C und 50 % Luftfeuchtigkeit ist der Kontrast der blau und der schwarz gefärbten Proben noch sehr gut (vgl. mittlere Zeile). Bei 89-stündiger Auslagerung der Proben bei einer Temperatur von 60 °C und einer Luftfeuchte von 16% unter UVA-Exposition einer Bestrahlungsstärke von 38 W/m² ist sowohl für blau als auch für schwarz gefärbte Proben noch ein guter Kontrast erhalten (vgl. untere Zeile).

[0113] Wie an Hand der vorstehenden Ausführungsbeispiele ersichtlich, gestattet das beschriebene Verfahren den nach einer ortsselektiven mechanischen Behandlung bzw. Lasergravur ortsselektiv erreichten sehr guten Kontrast auch unter extremen Bewitterungsbedingungen zu bewahren. Das verbessert die Anwendbarkeit des Verfahrens zur Gewährleistung der Fälschungssicherheit entsprechend behandelte Artikel oder mit entsprechend gestalteten Etiketten ausgestatteter Artikel. Das können insbesondere sogenannte intelligente Etiketten (smart label) mit Formgedächtnis sein. Als besonders vorteilhaft wird es erachtet, dass ein Durchlaufen des Färbeverfahrens zu keiner maßgeblichen Beeinträchtigung der Formgedächtnisfunktionalität der gefärbten Polymere führt. Man bedenke, dass in vollständig gefärbten FGP kein ausreichender Kontrast hergestellt werden kann und dass sich ein jeder dem Polymeren zugesetzter Farbstoff wie auch ein Füllmaterial direkt auf die Funktionalität des Polymers auswirkt.

[0114] Nur wenn die gefärbten, d. h. die chemisch veränderten Domänen im Polymernetzwerk vergleichsweise klein sind, was im Fall der vorliegend beschriebenen Ausführungsbeispiele der Fall ist, wird die Formgedächtnisfunktionalität, z.B. Parameter wie die Schalltemperatur, so gut wie gar nicht durch das Färbeverfahren bzw. die Farbstoffaufnahme beeinträchtigt.

[0115] Daher ist es als ein besonderer Vorteil des vorgeschlagenen Verfahrens anzusehen, dass auch sehr starke Verformungen der Polymere nach einem Formfixierungsschritt nahezu vollständig zurückgestellt werden können, wobei die eingefärbten Volumina nahezu vollständig in den Ausgangszustand zurückkehren.

[0116] Das Färbeverfahren lässt sich auch auf andere Anwendungen von Polymeren übertragen. Nicht immer ist die vollständige Färbung von Kunststoffen erforderlich.

[0117] Insgesamt wird somit ein Färbeverfahren für die Oberfläche eines Polymerartikels vorgeschlagen, das die Schritte: – Vorbehandeln der Oberfläche, – Einfärben mit einer Farbstofflösung, die einen organischen Farbstoff und ein organisches Lösungsmittel enthält, – Reinigung der Polymeroberfläche und – Trocknen der Farbstofflösung umfasst, wobei ausschließlich eine oberflächennahe Schicht des Polymerartikels gefärbt wird.

[0118] Vorteilhafterweise eignet sich das Färbeverfahren für das Färben der Oberfläche eines Formgedächtnispolymers (FGP), wobei in die gefärbte Oberfläche eine Information in Form eines Codes oder einer sonstigen Kennzeichnung eingraviert wird. Die Färbung bewirkt einen verstärkten Kontrast und damit die erleichterte maschinelle Lesbarkeit der Kennzeichnung bzw. Kodierung, ohne die sonstigen Eigenschaften des FGP zu beeinträchtigen.

[0119] Wenngleich hierin spezifische Ausführungsformen dargestellt und beschrieben worden sind, liegt es im Rahmen der vorliegenden Erfindung, die gezeigten Ausführungsformen geeignet zu modifizieren, ohne vom Schutzbereich der vorliegenden Erfindung abzuweichen. Die nachfolgenden Ansprüche stellen einen ersten, nicht bindenden Versuch dar, die Erfindung allgemein zu definieren.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 102009053808 [0005]
- EP 0571830 B1 [0064]
- US 5145935 [0067]

Patentansprüche

1. Färbeverfahren für eine Oberfläche eines Polymerartikels, umfassend die Schritte:
 - Vorbehandeln der Oberfläche des Polymerartikels;
 - Färben der Oberfläche des Polymerartikels mit einer Farbstofflösung, die einen organischen Farbstoff und ein organisches Lösungsmittel enthält;
 - Reinigen der Oberfläche des Polymerartikels und Trocknen der Farbstofflösung, wobei der Polymerartikel ein Formgedächtnispolymer (FGP) umfasst.
2. Färbeverfahren nach Anspruch 1, wobei das Vorbehandeln die Einwirkung eines Quellmittels auf die Oberfläche des Polymerartikels umfasst.
3. Färbeverfahren nach Anspruch 2, wobei die Einwirkung des Quellmittels 1 bis 60 Sekunden andauert und durch Entfernen des Quellmittels von der Oberfläche des Polymerartikels beendet wird.
4. Färbeverfahren nach Anspruch 2 oder 3, wobei das Quellmittel ausgewählt ist unter: Aceton, Dichlormethan, und N,N-Dimethylformamid.
5. Färbeverfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei ausschließlich eine oberflächennahe Schicht des Formgedächtnispolymers gefärbt wird.
6. Färbeverfahren nach Anspruch 5, wobei die oberflächennahe Schicht eine Stärke im Bereich von 25 bis 250 μm , insbesondere im Bereich von 75 bis 125 μm hat.
7. Färbeverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, weiterhin umfassend
 - ein Reinigungsverfahren, das dem Vorbehandeln vorausgeht.
8. Färbeverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Färben mittels Stempel, Walze, Rolle, Tauchbeschichtung, Rotationsbeschichtung und/oder Sprühbeschichtung erfolgt.
9. Verfahren zur Kennzeichnung eines Artikels umfassend ein Formgedächtnispolymer (FGP) mit einem visuell und/oder maschinell lesbaren grafischen Element auf der Oberfläche des Artikels, umfassend die Schritte:
 - Vorbehandeln der Oberfläche des Artikels,
 - Einfärben der Oberfläche des Artikels gemäß den Ansprüchen 1 bis 8,
 - Reinigen und Trocknen der Oberfläche des Artikels,
 - Gravieren durch zumindest teilweises Abtragen der Oberfläche des Artikels.
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, weiterhin umfassend den Schritt:
 - temporäres Beseitigen der Lesbarkeit des grafischen Elements mittels thermo-mechanischer Formgebung des Formgedächtnispolymers, wobei durch ein anschließendes Auslösen des Formgedächtniseffektes (FGE) die visuelle und/oder maschinelle Lesbarkeit des grafischen Elements wiederherstellbar ist.
11. Verfahren gemäß Anspruch 10, wobei die thermo-mechanische Formgebung des Formgedächtnispolymers bei einer Temperatur oberhalb der Übergangstemperatur (T_{trans}) gefolgt von einer Temperaturerniedrigung unter die Formfixierungstemperatur (T_{fix}) umfasst.
12. Verfahren gemäß Anspruch 9, wobei der Schritt Gravieren – chemisch durch Ätzen, mechanisch durch Materialabtrag und/oder unter Verwendung eines Lasers – erfolgt.
13. Verfahren gemäß Anspruch 12, wobei der Laser ausgewählt ist unter einem CO_2 -Laser oder einem Excimer-Laser.
14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 13, wobei das grafische Element ausgewählt ist unter: Einer geometrischen Figur und/oder einem Schriftzeichen chinesischer, japanischer (Kanji), koreanischer (Hanja), vietnamesischer (Chữ Hán), indischer, kyrillischer, griechischer, arabischer und/oder lateinischer Schrift, einem Piktogramm, einem Ideogramm, einer Hieroglyphe, einem Symbol, einem Zeichen, einer chemischen und/oder mathematischen und/oder physikalischen Formel, einer Bauteilskizze, einer thematischen Karte, einer Signatur, einer Graphik, eines Logos, einer photographischen Abbildung, einer Ziffer, einer Kodierung, einem QR Code, einem DataMatrix Code und/oder einem Barcode.

15. Artikel umfassend ein zumindest abschnittsweise auf einer Seite in einer Farbe gefärbtes und ebendort zumindest abschnittsweise mit einer Gravur versehenes Formgedächtnispolymer, wobei die Gravur mit gefärbten Abschnitten des Formgedächtnispolymers in einem ersten Zustand des Formgedächtnispolymers eine visuelle und/oder maschinelle Lesbarkeit der Kennzeichnung aufweist und in einem zweiten Zustand des Formgedächtnispolymers keine visuelle und/oder maschinelle Lesbarkeit aufweist.

16. Artikel gemäß Anspruch 15, wobei die visuelle und/oder maschinelle Lesbarkeit der Kennzeichnung durch eine thermo-mechanische Formgebung des Formgedächtnispolymers schaltbar ist.

17. Artikel gemäß Anspruch 15 oder 16, wobei die Kennzeichnung in Form einer geometrischen Figur, und/oder eines Schriftzeichens chinesischer, japanischer (Kanji), koreanischer (Hanja), vietnamesischer (Chữ Hán), indischer, kyrillischer, griechischer, arabischer und/oder lateinischer Schrift, eines Piktogramms, eines Ideogramms, einer Hieroglyphe, eines Symbols, eines Zeichens, einer chemischen und/oder mathematischen und/oder physikalischen Formel, einer Bauteilskizze, einer thematischen Karte, einer Signatur, einer Graphik, eines Logos, einer photographischen Abbildung, einer Ziffer, einer Kodierung, eines QR Codes, eines DataMatrix Codes und/oder eines Barcodes vorliegt.

18. Artikel gemäß einem der Ansprüche 15 bis 17, wobei das Formgedächtnispolymer ausgewählt ist unter epoxid-basierten Polymeren mit Formgedächtnis.

19. Artikel gemäß einem der Ansprüche 15 bis 18, wobei das Formgedächtnispolymer ausgewählt ist unter Blockcopolymeren aus Polystyrol und Poly(1,4-butadien).

20. Artikel gemäß einem der Ansprüche 15 bis 19, wobei das Formgedächtnispolymer ausgewählt ist unter: Poly(ester urethanen), insbesondere Multiblockcopolymeren aus Polyurethanen mit Poly(ϵ -caprolacton)-Schaltsegment, Blockcopolymeren aus Polyethylenterephthalat und Polyethylenoxid, Polyurethansystemen, deren Hartsegment-bildende Phase aus Methylendiphenyldiisocyanat (MDI) oder Toluol-2,4-diisocyanat (TDI) 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, Polypropylenadipat, Polybutylenadipat, Polypentylendipat oder Polyhexylenadipat besteht, Materialien mit einer Hartsegment-bildenden Phase aus TDI, 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.

21. Artikel gemäß einem der Ansprüche 15 bis 20, wobei das Formgedächtnispolymer ausgewählt ist unter: Blockcopolymeren, insbesondere segregiertem Poly(ester urethan), insbesondere Verbindungen die aus dem Hartsegment-bildenden Block Methylendiphenyldiisocyanat (MDI) oder Toluol-2,4-diisocyanat (TDI) und einem Diol, insbesondere 1,4-Butandiol, oder einem Diamin und dem Weichsegment Polyethylenadipat, Polypropylenadipat, Polybutylenadipat, Polypentylendipat oder Polyhexylenadipat aufgebaut sind.

22. Artikel gemäß einem der Ansprüche 15 bis 21, wobei das Formgedächtnispolymer ein chemisch quervernetztes, anorganisch-organisches Hybridmaterial, insbesondere ein Polyedrisch Oligomeres Silsesquioxan (POSS)-Polyurethan Netzwerk ist.

23. Artikel gemäß einem der Ansprüche 15 bis 21, wobei das Formgedächtnispolymer Composite aus Polymeren mit Formgedächtnis und einem Hilfsstoff umfasst, wobei der Hilfsstoff ausgewählt ist unter: Magnetische Nanoteilchen, ferromagnetische Partikel, Eisenoxidpartikel, Magnetitpartikel, Partikel der Legierung $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, NiZn-Partikel, Siliziumnitrid, Siliziumcarbid, Siliziumoxid, Zirkonoxid, Aluminiumoxid, Kohlenstoff-Fasern, Kohlenstoff-Nanoröhrchen oder eine Graphen-Struktur aufweisende Partikel, Metallpartikel, ein thermochromes Material, Rutil, Zinkoxid, 9,9'-Bixanthylen, 10,10'-Bianthronylen oder Bis-diethylammonium-tetrachlorocuprat(II).

24. Farbstofflösung zum Färben der Oberfläche eines Artikels umfassend ein Formgedächtnispolymer in eine vorgegebene Farbe, umfassend zumindest einen organischen Farbstoff, der in einer Lösungsmittelzusammensetzung gelöst vorliegt, wobei die Lösungsmittelzusammensetzung Ethanol und Milchsäureethylester oder Ethanol, Milchsäureethylester und Aceton umfasst.

25. Farbstofflösung gemäß Anspruch 23, wobei

die vorgegebene Farbe schwarz ist,

die Lösungsmittelzusammensetzung Ethanol und Milchsäureethylester enthält, und der Farbstoff ein Gemisch aus:

- 3-[(1,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)ethyliden]-9-ethyl-3H-carbazoliumchlorid mit
- (4-[(4-Diethylamino)- α -phenylbenzyliden]-N,N-diethylcyclohexa-2,5-dienylidenammonium hydrogensulfat) und
- Bis(4-dimethylaminophenyl)-(4-anilino-1-naphthyl)-methylum-hydrochlorid, oder
- Bis(4-dimethylaminophenyl)-(4-ethylamino-1-naphthyl)-methylum-hydrochlorid ist.

26. Farbstofflösung gemäß Anspruch 23, wobei

die vorgegebene Farbe rot ist,

die Lösungsmittelzusammensetzung Ethanol und Milchsäureethylester enthält, und der Farbstoff 3-[(1,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)ethyliden]-9-ethyl-3H-carbazoliumchlorid ist.

27. Farbstofflösung gemäß Anspruch 23, wobei

die vorgegebene Farbe grün ist,

die Lösungsmittelzusammensetzung Ethanol, Milchsäureethylester und Aceton enthält, und der Farbstoff (4-[(4-Diethylamino)- α -phenylbenzyliden]-N,N-diethylcyclohexa-2,5-dienylidenammonium hydrogensulfat) ist.

28. Farbstofflösung gemäß Anspruch 23, wobei

die vorgegebene Farbe blau ist,

die Lösungsmittelzusammensetzung Ethanol, Milchsäureethylester und Aceton enthält, und der Farbstoff Bis(4-dimethylaminophenyl)-(4-anilino-1-naphthyl)-methylum-hydrochlorid oder Bis(4-dimethylaminophenyl)-(4-ethylamino-1-naphthyl)-methylum-hydrochlorid ist.

29. Farbstofflösung gemäß Anspruch 23, wobei der Farbstoff ausgewählt ist unter Triarylmethanfarbstoffen umfassend Hydroxytriphenylmethanfarbstoffe, Phthaleine und Sulfonphthaleine; Aminotriphenylmethanfarbstoffen umfassend Kristallviolett-Farbstoffe, Fuchsin-Farbstoffe, Phenol-Farbstoffe und Malachitgrün-Farbstoffe; und/oder anionischen, kationischen und neutralen organische Farbstoffen.

30. Farbstofflösung gemäß Anspruch 23, wobei der zumindest eine organische Farbstoff ausgewählt ist unter:

- (4-((4-(Dimethylamino)phenyl)(4-toluidino-1-naphthyl)methylen)cyclohexa-2,5-dien-1-yliden)dimethylammoniumchlorid;
- 3-[(1,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)ethyliden]-9-ethyl-3H-carbazoliumchlorid;
- 4-[(4-Diethylamino)- α -phenylbenzyliden]-N,N-diethylcyclohexa-2,5-dienylidenammonium hydrogensulfat;
- 5-Amino-9-(diethylamino)benzo[a]phenoxazin-7-ium;
- 3,7-Bis(dimethylamino)-phenothiaziniumchlorid;
- Bis(4-dimethylaminophenyl)-(4-ethylamino-1-naphthyl)-methylum-hydrochlorid;
- Bis(4-dimethylaminophenyl)-(4-anilino-1-naphthyl)-methylum-hydrochlorid.

31. Verwendung eines Farbstoffs für die Färbung oberflächennaher Schichten eines Formgedächtnispolymers (FGP), insbesondere für ein segregiertes Poly(ester urethan), für eine Verbindung, die aus dem Hartsegment-bildenden Block Methylenbis(4-phenylisocyanat) (MDI) oder Toluol-2,4-diisocyanat (TDI) mit einem Diol, insbesondere 1,4-Butandiol, oder einem Diamin und dem Weichsegment Polyethylenadipat, Polypropylenadipat, Polybutylenadipat, Polypentyladipat oder Polyhexylenadipat aufgebaut ist, wobei der Farbstoff ein Triarylmethanfarbstoff, ein Hydroxytriphenylmethanfarbstoff, ein Phthalein, ein Sulfonphthalein, ein Aminotriphenylmethanfarbstoff, ein Kristallviolett-Farbstoff, ein Fuchsin-Farbstoff, ein Phenol-Farbstoff und/oder ein Malachitgrün-Farbstoff ist.

32. Verwendung eines Farbstoffs gemäß Anspruch 30, wobei der Farbstoff ausgewählt ist unter:

- (4-((4-(Dimethylamino)phenyl)(4-toluidino-1-naphthyl)methylen)cyclohexa-2,5-dien-1-yliden)dimethylammoniumchlorid;
- 3-[(1,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)ethyliden]-9-ethyl-3H-carbazoliumchlorid;
- 4-[(4-Diethylamino)- α -phenylbenzyliden]-N,N-diethylcyclohexa-2,5-dienylidenammonium hydrogensulfat;
- 5-Amino-9-(diethylamino)benzo[a]phenoxazin-7-ium;
- 3,7-Bis(dimethylamino)-phenothiaziniumchlorid;
- Bis(4-dimethylaminophenyl)-(4-ethylamino-1-naphthyl)-methylum-hydrochlorid;

– Bis(4-dimethylaminophenyl)-(4-anilino-1-naphthyl)-methylum-hydrochlorid.

Es folgen 12 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

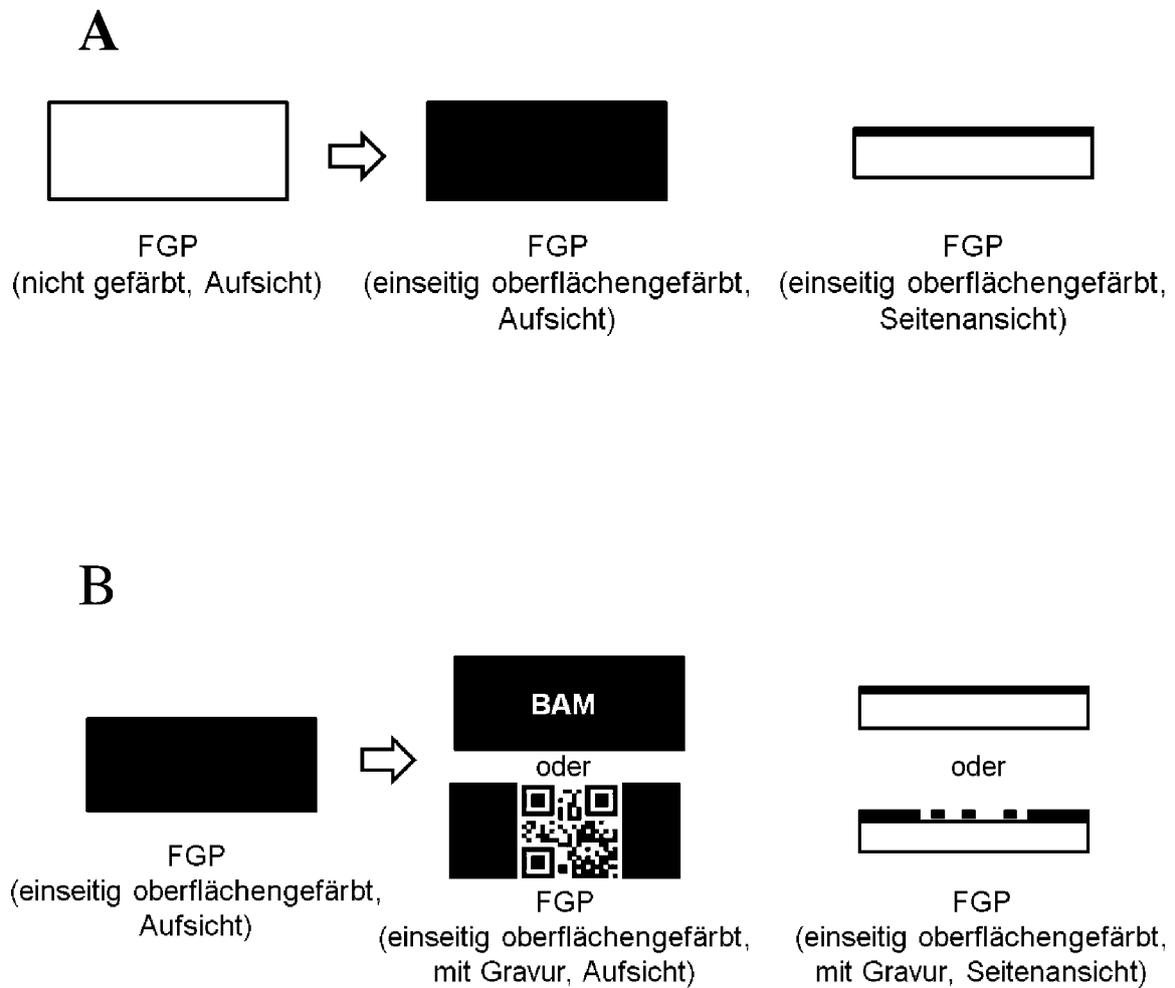


Fig. 1

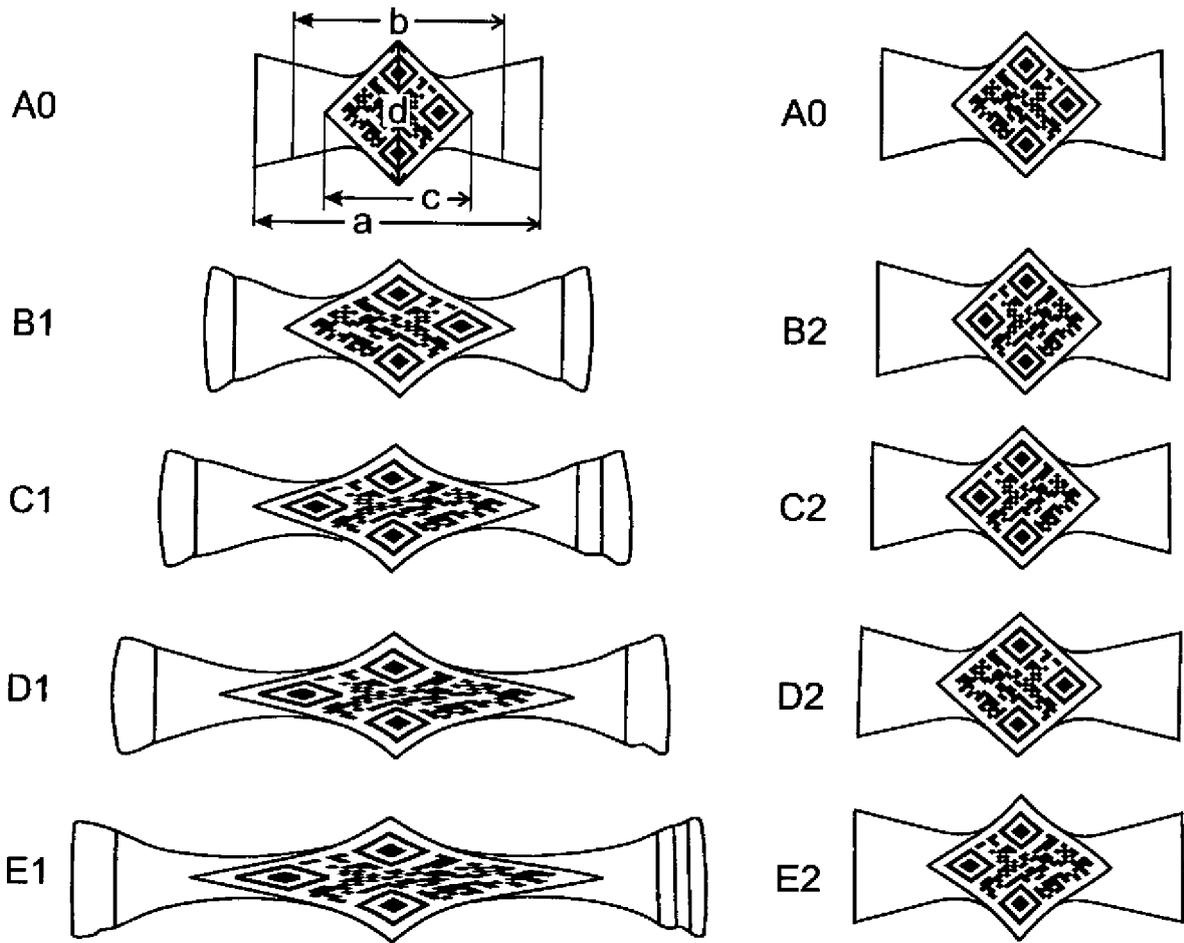


Fig. 2

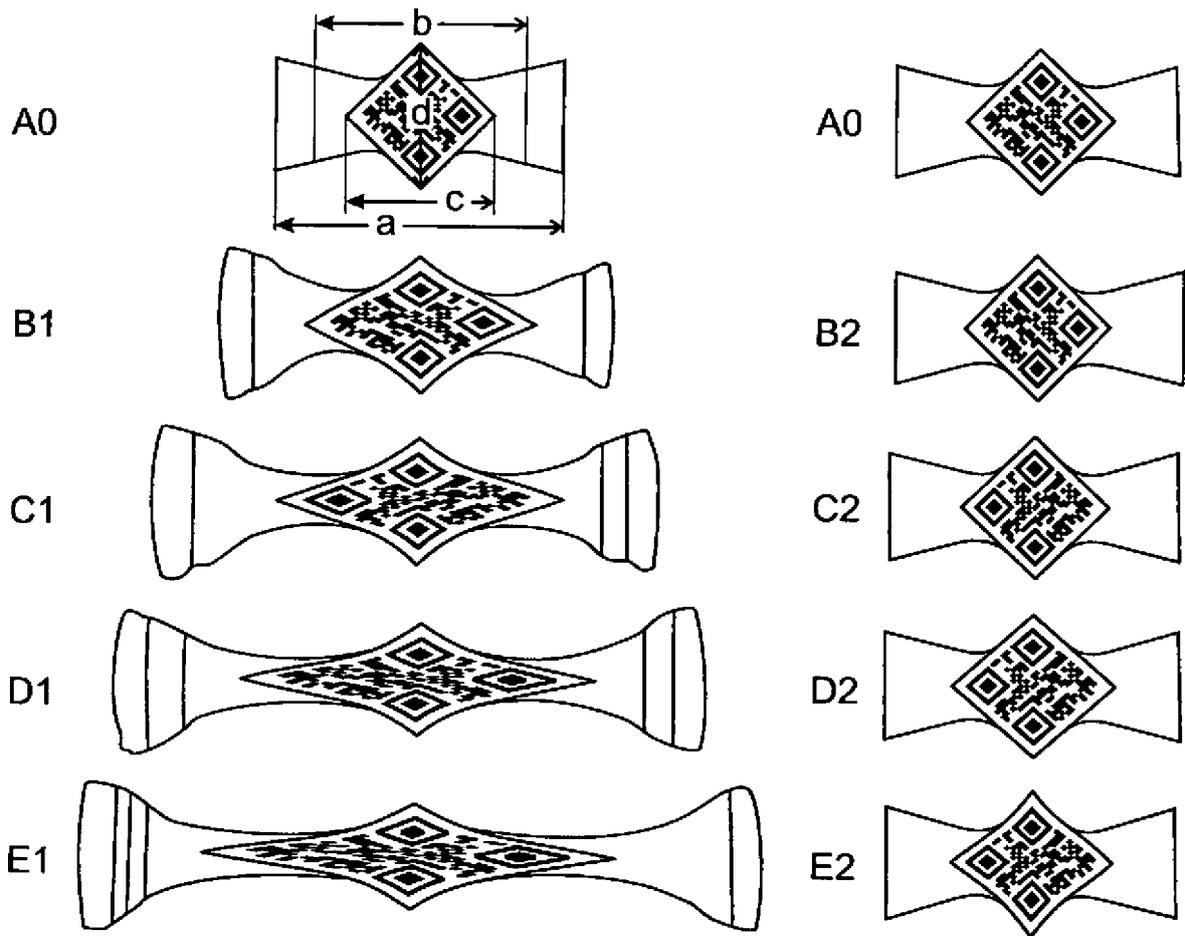


Fig. 3

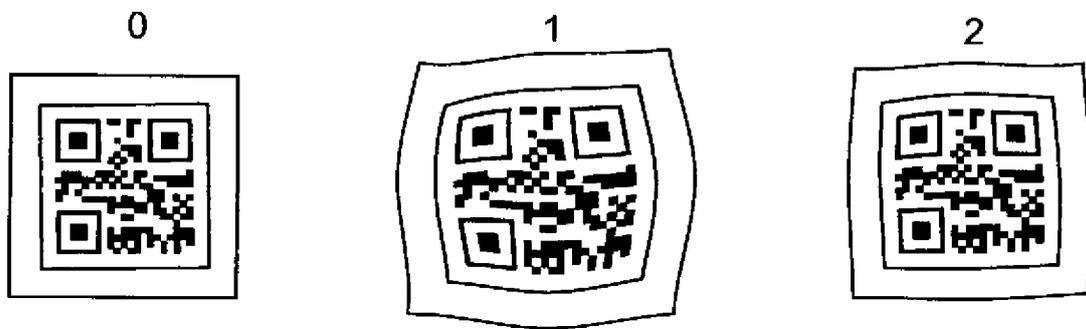


Fig. 4

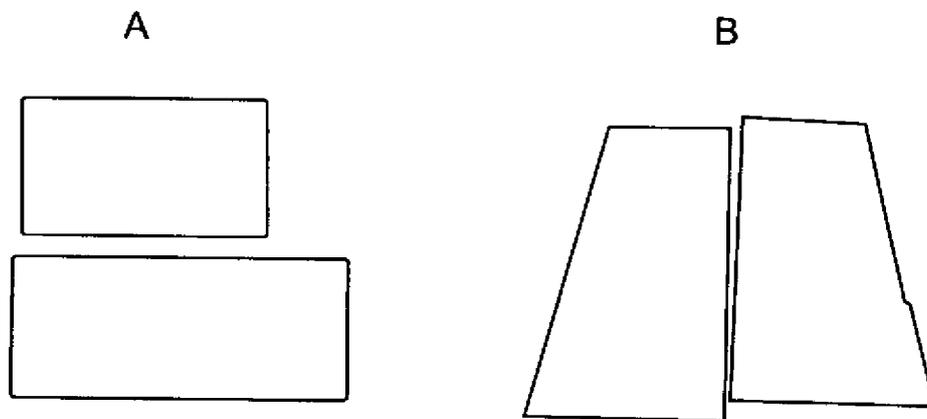
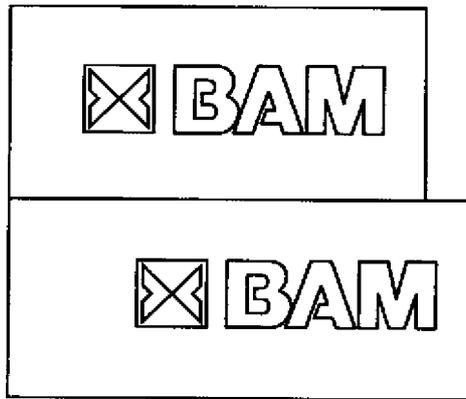


Fig. 6

	Poly (ester urethan) blau	epoxid-basiertes Polymer (Veriflex E2, getempert) schwarz
unbehandelt		
temporär fixierte Form 100% Dehnung		
Form nach Auslösen des Form- gedächtnis- effekts		

Fig. 7

A



B



C

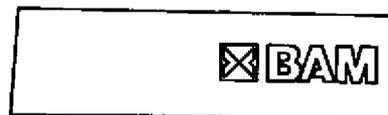


Fig. 8

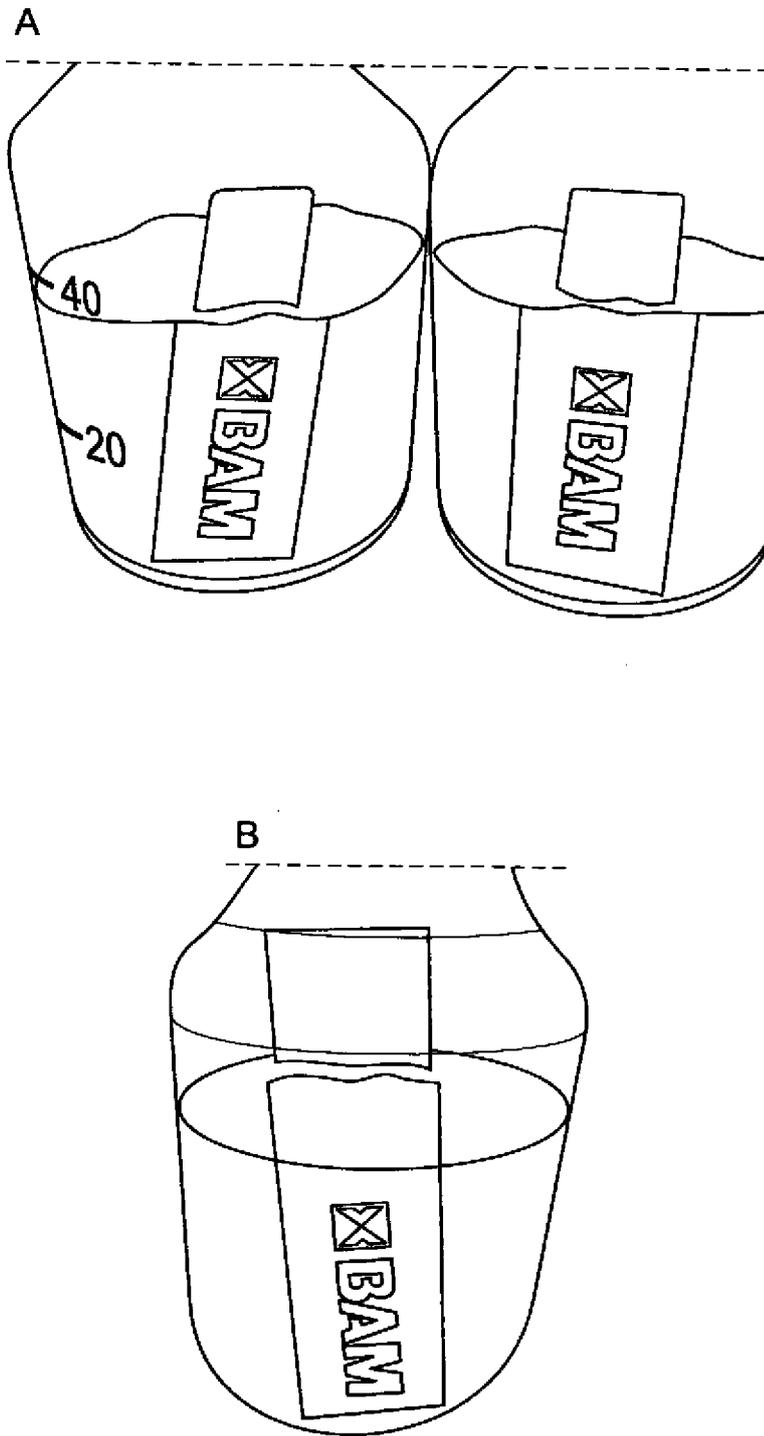


Fig. 9

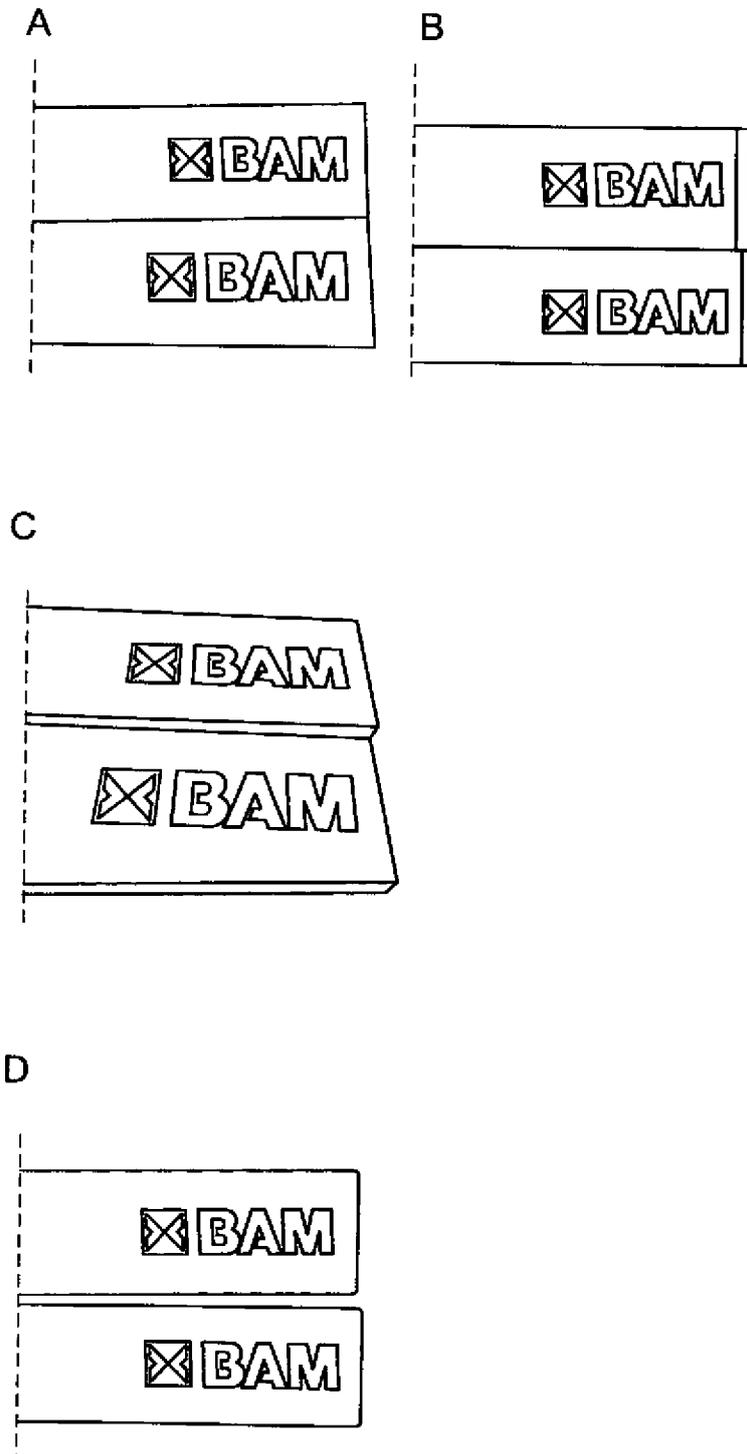
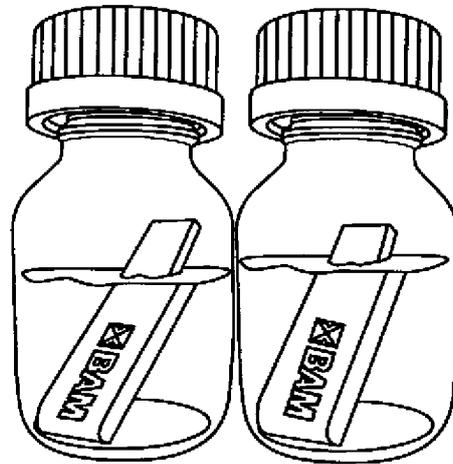


Fig. 10

A



B

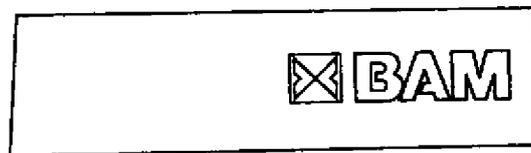


Fig. 11

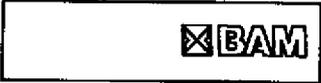
89h	blau	schwarz
60°C Trocken- schrank		
23°C UVA 38 W/m ² 50 % Luft- feuchte		
60°C UVA 38 W/m ² 16 % Luft- feuchte		

Fig. 12