

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
2. Mai 2013 (02.05.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/060831 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C08J 7/06 (2006.01) *G06K 19/00* (2006.01)
G07D 7/00 (2006.01) *G09F 3/02* (2006.01)
B42D 15/00 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/071238
- (22) Internationales Anmeldedatum:
26. Oktober 2012 (26.10.2012)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102011054925.0 28. Oktober 2011 (28.10.2011) DE
102012102546.0 23. März 2012 (23.03.2012) DE
102012106150.5 9. Juli 2012 (09.07.2012) DE
102012109303.2 1. Oktober 2012 (01.10.2012) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BAM BUNDESANSTALT FÜR MATERIALFORSCHUNG UND -PRÜFUNG** [DE/DE]; Unter den Eichen 87, 12205 Berlin (DE).
- (72) Erfinder; und
(71) Anmelder (nur für US): **PRETSCH, Thorsten** [DE/DE]; Bahnhofstr. 43, 12207 Berlin (DE). **ECKER, Melanie** [DE/DE]; Friedrichsruher Str. 17A, 12169 Berlin (DE). **SCHILDHAUER, Markus** [DE/DE]; Prenzlauer Berg 8, 10405 Berlin (DE).
- (74) Anwälte: **ZIMMERMANN, Gerd** et al.; c/o Zimmermann & Partner, Josephspitalstr. 15, 80331 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND DYE MIXTURES FOR MARKING SHAPE MEMORY POLYMERS, AND SHAPE MEMORY POLYMER ARTICLES WITH SWITCHABLE READABILITY

(54) Bezeichnung : VERFAHREN UND FARBSTOFFMISCHUNGEN ZUR KENNZEICHNUNG VON FORMGEDÄCHTNISPOLYMEREN UND ARTIKEL AUS FORMGEDÄCHTNISPOLYMER MIT SCHALTBARER LESBARKEIT

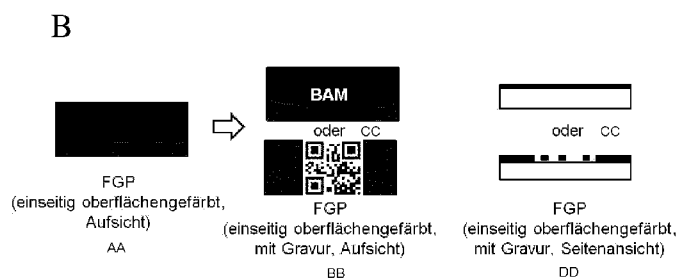


Fig. 1

AA SMP (single-sidedly surface coloured, plan view)
BB SMP (single-sidedly surface coloured, with engraving, plan view)
CC or
DD SMP (single-sidedly surface coloured, with engraving, side view)

(57) Abstract: A method is proposed for marking an article comprising a shape memory polymer (SMP) with a visually readable and/or machine-readable graphic element on the surface of the article, comprising the following steps: - pretreating the surface of the article; - colouring the surface of the article with a dye solution comprising an organic dye and an organic solvent; - cleaning and drying the surface of the article; - engraving by at least partially ablating the surface of the article. The colouring method is suitable advantageously for colouring the surface of a shape memory polymer (SMP), with information in the form of a code or other marking being engraved into the coloured surface. The coloration heightens the contrast and thus the facilitated machine-readability of the marking or coding, without adversely affecting the other properties of the SMP.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2013/060831 A2



(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,

RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)

Es wird ein Verfahren zur Kennzeichnung eines Artikels, umfassend ein Formgedächtnispolymer (FGP) mit einem visuell und/oder maschinell lesbaren grafischen Element auf der Oberfläche des Artikels vorgeschlagen, umfassend die Schritte: - Vorbehandeln der Oberfläche des Artikels; - Einfärben der Oberfläche des Artikels mit einer Farbstofflösung, die einen organischen Farbstoff und ein organisches Lösungsmittel enthält, - Reinigen und Trocknen der Oberfläche des Artikels; - Gravieren durch zumindest teil weises Abtragen der Oberfläche des Artikels. 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.

Verfahren und Farbstoffmischungen zur Kennzeichnung von Formgedächtnispolymeren und Artikel aus Formgedächtnispolymer mit schaltbarer Lesbarkeit

[0001] Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Färbung von Polymeren, insbesondere auf dem Gebiet der Färbung von Formgedächtnispolymeren (FGP), Formgedächtnispolymeroberflächen und Formgedächtnispolymerschichten sowie deren Verwendung für Zwecke der Informationskodierung und als Sicherheitsmerkmal.

[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.

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.

[0003] 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.

[0004] 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.

[0005] 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.

[0006] 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.

[0007] 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.

[0008] 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.

[0009] 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.

[0010] 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.

[0011] 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 entferntbar 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, fusselfreien 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.

[0012] 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.

[0013] 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.

[0014] Vor diesem Hintergrund werden ein Verfahren zur Kennzeichnung von Polymerartikeln gemäß Anspruch 1 und ein Färbeverfahren nach Anspruch 7 bereitgestellt. Dabei wird ein Artikel gemäß Anspruch 24 unter Verwendung einer Farbstofflösung nach Anspruch 15 erhalten, indem ein Farbstoff gemäß Anspruch 22 verwendet wird. Weiterhin

wird ein Verfahren zum Färben einer Oberfläche eines Formgedächtnispolymers nach Anspruch 33 oder Anspruch 40 bereitgestellt. Weiterhin wird ein Verfahren zur Herstellung eines grafischen Elements nach Anspruch 43 bereitgestellt. Darüber hinaus werden ein Verfahren zur Übermittlung von Information nach Anspruch 45 und ein Verfahren zum Nachweis der Echtheit eines Artikels nach Anspruch 49 bereitgestellt. Weitere Ausführungsformen, Modifikationen und Verbesserungen ergeben sich anhand der folgenden Beschreibung und der beigefügten Ansprüche.

[0015] 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.

[0016] 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.

[0017] Gemäß einer Ausführungsform umfasst das Färbeverfahren das Vorbehandeln der Oberfläche des Polymerartikels mit einem Quellmittel.

[0018] Der Vorteil der Verwendung eines Quellmittels besteht in einer verbesserten Aufnahme der jeweils als Farbstoff verwendeten Verbindung durch die Polymermatrix. Die Farbechtheit des gefärbten Areals wird verbessert, die ungewollte Freisetzung, beispielsweise durch Auswaschen (leakage) wird vermieden oder völlig unterbunden.

[0019] 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.

[0020] 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.

[0021] Gemäß weiterer Ausführungsformen hat die mit dem beschriebenen Verfahren gefärbte oberflächennahe 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.

[0022] 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.

[0023] 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.

[0024] 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.

[0025] 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.

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.

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.

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-dimethylaminophenyl)-(4-ethylamino-1-naphthyl)-methylumhydrochlorid oder N-(4-((4-(dimethylamino)phenyl)(4-(ethylamino)-1-naphthalenyl)methylene)-Methanaminium-2,5-cyclohexadien-1-ylidene)-N-methyl-, chloride.

Die deutschsprachige Bezeichnung des Farbstoffs Victoria Blue B ist Nachtblau oder

Viktoriablau B, sein chemischer Name ist Bis(4-dimethylaminophenyl)-(4-anilino-1-naphthyl)-methylium-hydrochlorid oder N-[4-[[4-(dimethylamino)phenyl][4-(phenylamino)-1-naphthyl]methylene]-2,5-cyclohexadien-1-ylidene]-N-methyl-Methanaminium, chloride.

[0026] 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.

[0027] 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.

[0028] 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.

[0029] 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.

[0030] 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 Fliesstrecke 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.

[0031] 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-naphtyl)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)-methylium-hydrochlorid;

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

[0032] Gemäß weiterer Ausführungsformen ist zumindest ein Farbstoff der vorgeschlagenen Farbstofflösung ausgewählt unter Triarylmethanfarbstoffen umfassend Hydroxytriphenylmethanfarbstoffe, Phthaleine und Sulfonphthaleine; 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 hydrogensulphat);

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).

[0033] Vorteile ergeben sich aus der umfassenden Palette der durch die bezeichneten Farbstoffe einzeln und in ihrer Mischung erzielbaren Farben und Farbtöne.

[0034] 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.

[0035] 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-propenylide]-1-methyl-2-phenyl-3H-indolium;

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

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-ethoxy-benzothiazolium;

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-methyl-chinolinium;

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-methyl-chinoxalinium;

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 Blockcopolymers, beispielsweise eines FGP und einer dauerhaften Verankerung in diesem Netzwerk.

[0036] 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)-oxazon. 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.

[0037] 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, Polypentyladenipat 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.

[0038] 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-indol-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).

[0039] 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.

[0040] 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 Ätzschritt, mechanisch durch Materialabtrag und/oder unter Verwendung eines ablierenden Lasers vorgenommen.

[0041] Die vorstehend beschriebenen Ausführungsformen können beliebig miteinander kombiniert werden.

[0042] Die beiliegenden Figuren veranschaulichen Ausführungsformen und dienen zusammen mit der Beschreibung der Erläuterung der Prinzipien der Erfindung. Figur 1 zeigt schematisch die Abfolge der Schritte Färben und Gravieren. Figur 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. Figur 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. Figur 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. Figur 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. Figur 6 zeigt Ergebnisse zur Färbung von epoxid-basierten Polymeren. In Figur 7 sind Ergebnisse zum thermo-mechanischen Verhalten von Poly(ester urethan) FGP und von FGP auf der Basis von Epoxid einander gegenübergestellt. In Figur 8 sind Ergebnisse zur Bewitterung von Kennzeichnungen in gefärbtem Poly(ester urethan) gezeigt. In Figur 9 sind Ergebnisse zur Beständigkeit in VE-Wasser von Kennzeichnungen in gefärbtem epoxid-basierten FGP gezeigt. In Figur 10 sind Ergebnisse zur Bewitterung von Kennzeichnungen in gefärbtem epoxid-basierten FGP gezeigt. In Figur 11 sind Ergebnisse zur Beständigkeit in VE-Wasser von Kennzeichnungen in getempertem, epoxid-basierten FGP gezeigt. In Figur 12 sind Ergebnisse zur Bewitterung von Kennzeichnungen in getempertem epoxid-basierten FGP gezeigt.

[0043] 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.

[0044] 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 Methyldiphenyldiisocyanat (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 Hexamethyldiisocyanat 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.

[0045] 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)diole zwischen 44°C und 55°C variieren. Die Kristallisationstemperaturen liegen zwischen 25 °C und 30 °C. Blockcopolymere 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.

[0046] 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 ($\leq 10^\circ\text{C}$) 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 aufgebrachten Spannung bei der Formrückstellung (während des Auslösens des Formgedächtnis-Effekts) wieder bereitgestellt wird.

[0047] 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 Blockcopolymere 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.

[0048] Gemäß einem anderen Ausführungsbeispiel kann das FGP ein anorganisch-organisches, phasensegregiertes 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.

[0049] 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.

[0050] 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.

[0051] 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.

Die Reihenfolge der Schritte des Färbens und des Gravierens zeigt schematisch Fig. 1.

[0052] 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.

[0053] 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.

[0054] 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.

[0055] 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, photographische 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}).

[0056] 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.

[0057] 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.

[0058] 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 derartige 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.

[0059] 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 CO₂-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.

[0060] 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.

[0061] 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.

[0062] Die generelle Formel der 40 synthetischen Polyurethan-Elastomere lautet:

$$\text{HOR}''\text{OCONH}(\text{RNHCOOR}'\text{OCONH}')_n\text{RNHCOOR}''\text{OCONH}(\text{RNHCOOR}'\text{OCONH}')_m\text{RNHC}$$

$$\text{OOR}''\text{OH}$$
 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>Polyol</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				
Polypropylenglykol	1000	0,88																1,0			
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	0,36	0,36
Bisphenol-A + Ethylenoxid	360		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 - Fortsetzung

Rohmaterialien und molares Formulierungsverhältnis	Molekular- gewicht	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
<u>Diisocyanat</u>																					
2,4-Toluen diisocyanat	174							1,5	1,4	1,3	1,2			1,5							
4,4'-Diphenylmethan diisocyanat	250	1,35	1,35	1,35	1,5	1,5	1,35					1,6	1,7		1,3	1,7	1,6	1,7	1,5	1,5	1,81
4,4'-Diphenylmethan diisocyanat (Carbodiimid-modifiziert)	290																				
4,4'-Diphenylmethan diisocyanat (Carbodiimid-modifiziert)	303																				
Hexamethylene diisocyanat	168																				
<u>Polyol</u>																					
Polypropylenglykol	400						1,0														
Polypropylenglykol	700				1,0	1,0						1,0	1,0		1,0	1,0	1,0	1,0			
Polypropylenglykol	1000																				
1,4-Butanglykoladipat	600																				
1,4-Butanglykoladipat	1000																				
1,4-Butanglykoladipat	2000																				
Polytetramethylen glykol	650	1,0																			
Polytetramethylen glykol	850		1,0																		
Polytetramethylen glykol	1000			1,0																	
Polyethylenglykol	600																				
Bisphenol-A + Propylenoxid	800						1,0	1,0	1,0	1,0	1,0			1,0				1,0	1,0	1,0	1,0
<u>Kettenverlängerer</u>																					
Ethylenglykol	62														0,3	0,7	0,5	0,5			
1,4-Butanglykol	90																		0,5		
Bis(2-Hydroxyethyl)hydrochinon	198							0,51	0,41	0,31	0,2			0,5					0,5	0,81	
Bisphenol-A + Ethylenoxid	327	0,36	0,36	0,36	0,43	0,35	0,36														
Bisphenol-A + Ethylenoxid	360											0,5	0,5								
Bisphenol-A + Propylenoxid	360																				
<u>Meßwerte physikalischer Größen</u>																					
T _g (°C)		-18	-30	-38	5	8	23	26	21	19	19	10	11	22	2	15	11	12	35	40	48
E/E'		33	18	40	33	100	126	140	125	108	101	126	126	107	83	122	100	135	124	138	152
Kristallinitätsgrad (Gew.-%)		25	25		25	15	15	10	15	15	15	15	20	15	20	15	15	10	10	5	5

[0063] Die für das Färben oberflächennaher Schichten von FGP geeigneten Farbstoffe umfassen Triarylmethanfarbstoffe 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)), 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).

[0064] 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%).

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)-methylium-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)-methylium-hydrochlorid bzw. Engl.: N-[4-[[4-(dimethylamino)phenyl][4-(phenylamino)-1-naphthyl]methylene]-2,5-cyclohexadien-1-ylidene]-N-methyl-Methanaminium, chloride

[0065] 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.

Nachstehend sind Ergebnisse von Untersuchungen des Färbeverhaltens und von Beständigkeitsuntersuchungen aufgeführt und illustriert. Dabei zeigt:

- Fig. 1 den allgemeinen schematischen Ablauf des Färbens;
- Fig. 2 Formen eines in gefärbtes Polyesterurethan gravierten QR-Codes;
- Fig. 3 Formen eines in gefärbtes epoxidbasiertes FGP gravierten QR-Codes;
- Fig. 4 Zustände eines intelligenten Etiketts aus Polyesterurethan;
- Fig. 5 Zustände eines intelligenten Etiketts aus Epoxid-basiertem FGP;

- Fig. 6 verschiedene Materialproben nach Einfärben der Oberfläche;
- Fig. 7 eine vergleichende Übersicht zur Rückstellbarkeit der genutzten FGP;
- Fig. 8 Ergebnisse zur Farbbeständigkeit gefärbter Polyesterurethan-Proben;
- Fig. 9 Resultate zur Farbbeständigkeit gefärbter epoxidbasierter FGP-Proben;
- Fig. 10 Resultate zur Beständigkeit epoxidbasierter Proben gegen Bewitterung;
- Fig. 11 Resultate zur Beständigkeit epoxidbasierter Proben bei Wasserlagerung;
- Fig. 12 Resultate zur Beständigkeit gegenüber trockener Hitze und UV-Licht;
- Fig. 13 einen mittels Farbpaste oberflächlich gefärbten Polymerartikel;
- Fig. 14 einen mit thermochromem Farbstoff gefärbten Polymerartikel;
- Fig. 15 das temperaturabhängige Erscheinungsbild des Polymerartikels;
- Fig. 16 einen frei konfigurierbaren stahlkugel-basierten Prägestempel;
- Fig. 17 das Prinzip der kompressiven Deformation von FGP;
- Fig. 18 ein Schema zur Deformation von FGP bei Kompression;
- Fig. 19 den Querschnitt einer Deformation vor und nach Rückstellung;
- Fig. 20 die Rückstellung am Querschnitt bei benachbarten Deformationen;
- Fig. 21 intelligente Etiketten in Original-, temporärem und rückgestelltem Zustand;
- Fig. 22 das Anrühren von FGP-Pasten in unterschiedlichen Lösungsmitteln;
- Fig. 23 eine frisch aufgetragene FGP-Paste auf einem FGP-Substrat;
- Fig. 24 einen transparenten FGP-Film nach dem Trocknen auf FGP-Substrat;
- Fig. 25 mit thermochromen Pigmenten gefärbte FGP-Pasten bei 23 °C;
- Fig. 26 eine mit thermochromem Pigment schwarz gefärbte FGP-Paste;
- Fig. 27 dünne Filme von thermochromen FGP-Pasten auf Substrat;
- Fig. 28 einen Dünnsfilm aus einer FGP-Paste mit thermochromen Pigmenten;
- Fig. 29 den Farbumschlag thermochromer Polymerpigmentfilme bei Erhitzen;
- Fig. 30 die temporäre Transparenz eines thermochromen Polymerpigmentfilms;
- Fig. 31 die thermisch schaltbare Lesbarkeit von FGP-Zweischicht-Systemen mit Gravur der thermochrom gefärbten FGP-Schicht (QR-Code);
- Fig. 32 die thermisch schaltbare Lesbarkeit von FGP-Zweischicht-Systemen mit Gravur der thermochromen FGP-Schicht (Data Matrix Code);
- Fig. 33 die thermisch schaltbare Lesbarkeit durch Abdecken mit thermochrom gefärbter FGP-Schicht eines QR-Codes in der permanenten Form;
- Fig. 34 das Maskieren von QR-Codes in permanenter und funktionalisierter Form (bei 23 °C und somit unterhalb der Farbumschlagstemperatur des thermochromen Pigments) durch Einfärben der „permanent-gefärbten“ und

- lasergravierten Polymeroberfläche mit thermochromer FGP- Paste;
- Fig. 35 die Ansicht eines Druckbildes thermochromer Polymerpigmentfilme unterhalb und oberhalb der Farbumschlagstemperatur (Durchlicht);
- Fig. 36 die Ansicht eines Druckbildes thermochromer Polymerpigmentfilme unterhalb und oberhalb der Farbumschlagstemperatur im Auflicht;
- Fig. 37 den Farbumschlag in FGP-Filmen auf FGP-Substraten, wobei in dem thermochromen Pigmentfilm auch ein „Permanentfarbstoff“ enthalten ist, im Auflicht (links) und im Durchlicht (rechts), jeweils unterhalb (bei 23°C) und oberhalb (bei mehr als 43 °C) der Schalttemperatur des thermochromen Pigments, die bei 43°C liegt;
- Fig. 38 den Farbumschlag in der Filmschicht auf einem FGP-Substrat, wobei in die Filmschicht ein QR Code graviert wurde und der Film sowohl ein blaues thermochromes Pigment als auch einen grünen Permanent-Farbstoff in sich trägt;
- Fig. 39 (A bis E) die Ausbildung eines Oberflächenreliefs mit nachfolgender Färbung der abgetragenen Bereiche;
- Fig. 40 (A und B) einen mit einer Lasergravur versehenen FGP-Artikel vor und nach einer Färbung;
- Fig. 41 (A bis C) einen mit einer Lasergravur versehenen FGP-Artikel vor und nach einer thermo-mechanischen Programmierung;
- Fig. 42 (A bis C) einen mit einer Lasergravur versehenen FGP-Artikel vor und nach einer thermo-mechanischen Programmierung;
- Fig. 43 das Auftragen einer Färbepaste auf einen mit einer Lasergravur versehenen FGP-Artikel; und
- Fig. 44 (A und B) das Auftragen und teilweise Entfernen einer Färbepaste auf einen mit einer Lasergravur versehenen FGP-Artikel.

Das beschriebene Verfahren wurde wie dargelegt an unterschiedlichen Polymeren mit Formgedächtnis erprobt.

[0066] 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(esterurethanen), 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.

[0067] 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.

[0068] 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.

[0069] 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.

[0070] Oberflächengefärbtes und anschließend CO₂-Laser-gekennzeichnetes (Gravurtiefe: 130 bis 150 Mikrometer) epoxid-basiertes Polymer mit Formgedächtnis mit einer Schalttemperatur 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.

[0071] Oberflächengefärbtes und anschließend CO₂-Laser-gekennzeichnetes epoxid-basiertes Polymer mit Formgedächtnis mit einer Schalttemperatur 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.

[0072] 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.

[0073] 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 x 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).

[0074] Ebenso können andere Kombinationen einer geeigneten Kamera oder eines Scanners mit angepasster Steuerungs- oder Bilderkennungssoftware zum maschinellen Lesen der Darstellung verwendet werden.

[0075] 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.

[0076] 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.

[0077] Details der zur Deformation aufgewendeten Kräfte und der jeweiligen Verzerrung sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Deformationsparameter für Etiketten der Maße $a_0 = 50 \text{ mm}$, $c_0 = 25.3 \text{ mm}$, $d_0 = 25.3 \text{ mm}$, Dicke = 2.1 mm			Etikett im temporär fixierten Zustand (1): QR Code verzerrt			Etikett nach dem Auslösen des Formgedächtniseffektes (2)		
maximale Kraft [N]	Verstreckung		QR Code Verzerrung		QR Code lesbar ?	QR Code Verzerrung		QR Code lesbar ?
	$\Delta b/b_0$ [%]		$\Delta c/c_0$ [%]	$\Delta d/d_0$ [%]		$\Delta c/c_0$ [%]	$\Delta d/d_0$ [%]	
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

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 Formgedächtniseffekts, 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.

[0078] 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 Schalttemperatur liegt, führte weitestgehend zur Formrückstellung.

[0079] 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.

[0080] 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 Schalttemperatur beträgt 62 °C.

[0081] 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 Schalttemperatur 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.

[0082] Details der zur Deformation aufgewendeten Kräfte und der jeweiligen Verzerrung sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Deformationsparameter für Etiketten der Maße $a_0 = 50 \text{ mm}, c_0 = 25.3 \text{ mm},$ $d_0 = 25.3 \text{ mm}, \text{ Dicke} = 3.5$ 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 lesbar ?	QR Code Verzerrung		QR Code lesbar ?
		$\Delta c/c_0$ [%]	$\Delta d/d_0$ [%]			$\Delta c/c_0$ [%]	$\Delta d/d_0$ [%]	
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

Vorstehende Tabelle zeigt die aus der Verstreckung resultierenden Deformationsparameter für oberflächengefärbte, mit einem QR Code gekennzeichnete Etiketten aus epoxid-basiertem, getemperten 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 Formgedächtniseffekts 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.

[0083] 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.

[0084] 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 x 25 x 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.

[0085] Figur 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 Leseegerätes (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.

[0086] 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 x 25 x 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.

[0087] 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.

[0088] Fig. 6B zeigt oberflächengefärbtes epoxid-basiertes Polymer der Marke Veriflex E2, getempert, $T_{\text{trans}} = 62$ °C (Hersteller: CRG Industries, OH, USA). In diesem Fall wurde zum einen (links) eine schwarze, zum anderen (rechts) eine blaue Färbelösung verwendet.

[0089] 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.

[0090] 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.

[0091] 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.

[0092] 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.

[0093] 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.

[0094] 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.

[0095] In Fig. 10 ist ein Vergleich von Ergebnissen der Beständigkeit oberflächengefärbter Polymere mit Formgedächtnis auf der Basis von epoxidbasierten

Materialien (Schalttemperatur $\sim 62\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder $105\text{ }^{\circ}\text{C}$) gegenüber einer 44-stündigen Bewitterung gezeigt. Im jeweiligen Bild sind die unbehandelten Kontrollproben jeweils unten, die bewitterte Probe jeweils oben gezeigt. Die Bewitterungsbedingungen waren:

Fig. 10A: blau gefärbte Probe (Schalttemperatur $\sim 105\text{ }^{\circ}\text{C}$) im Trockenschrank bei 60°C ;

Fig. 10B: rot gefärbte Probe (Schalttemperatur $\sim 105\text{ }^{\circ}\text{C}$) im Trockenschrank bei 60°C ;

Fig. 10C: blau gefärbte Probe (Schalttemperatur $\sim 62\text{ }^{\circ}\text{C}$) unter UVA-Exposition bei einer Bestrahlungsstärke von 38 W/m^2 , $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer Luftfeuchte von 50%;

Fig. 10D: blau gefärbte Probe (Schalttemperatur $\sim 62\text{ }^{\circ}\text{C}$) unter UVA-Exposition bei einer Bestrahlungsstärke von 38 W/m^2 , $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer Luftfeuchte von 16%.

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 $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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.

[0096] Weitere Untersuchungen zur Beständigkeit wurden an einem getemperten epoxidbasierten Polymer mit Formgedächtnis vorgenommen, das eine niedrigere Schalttemperatur von $\sim 62\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 $23\text{ }^{\circ}\text{C}$. 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 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ in VE Wasser.

[0097] Fig. 12 zeigt eine Übersicht der Ergebnisse der Bewitterung an getemperten epoxid-basierten Proben einer Schalttemperatur von $\sim 62\text{ }^{\circ}\text{C}$. 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/m^2 bei $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer Luftfeuchte von 16% unter UVA-Exposition einer Bestrahlungsstärke von 38 W/m^2 ist sowohl für blau als auch für schwarz gefärbte Proben noch ein guter Kontrast erhalten (vgl. untere Zeile).

[0098] 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 behandelter 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.

[0099] 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 Schalttemperatur, so gut wie gar nicht durch das Färbeverfahren bzw. die Farbstoffaufnahme beeinträchtigt.

[00100] 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.

[00101] Das Färbeverfahren lässt sich auch auf andere Anwendungen von Polymeren übertragen. Nicht immer ist die vollständige Färbung von Kunststoffen erforderlich.

[00102] 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. 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.

[00103] Gemäß einer Ausführungsform wird ein Verfahren zum Färben einer Oberfläche eines Formgedächtnispolymers (FGP) bereitgestellt, umfassend: Bereitstellen eines Polymerartikels, der ein Formgedächtnispolymer umfasst; Auftragen einer Paste, die wenigstens ein Pigment, beispielsweise in Form von Pigmentpartikeln oder Nanopartikeln, enthält, auf zumindest einen Abschnitt einer Oberfläche des Formgedächtnispolymers zur Bildung einer Farbschicht auf dem Formgedächtnispolymer; und Trocknen der Farbschicht.

[00104] Die Paste kann neben dem wenigstens einen Pigment ein Lösungsmittel und ein in dem Lösungsmittel gelöstes Polymer enthalten. Zur Herstellung der Paste kann zunächst das Polymer in dem Lösungsmittel zur Bildung einer Polymerlösung gelöst und anschließend das wenigstens eine Pigment mit der Polymerlösung vermennt werden. Das Polymer kann ein Formgedächtnispolymer sein, das insbesondere aus dem gleichem Polymer wie das Formgedächtnispolymer des Polymerartikels bestehen kann. Zwei, drei oder mehrere Farbschichten aus der gleichen oder aus unterschiedlichen Pasten können nacheinander aufgetragen werden, wobei die Pasten das gleiche oder unterschiedliche Pigmente enthalten können, und wobei jeweils zwischen dem Auftragen der einzelnen Farbschichten eine vollständige oder teilweise Trocknung erfolgen kann. Das oder die Pigmente können ein thermochromes Pigment oder thermochrome Pigmente und/oder Nanopartikel sein. Weiterhin kann das Verfahren umfassen: Abtragen eines Teils der Farbschicht oder Farbschichten, insbesondere bis zur ungefärbten Oberfläche des Formgedächtnispolymers, zur Bildung eines grafischen Elements auf der Oberseite des Polymerartikels.

[00105] Das zuvor beschriebene Verfahren basiert auf der Verwendung von Pasten, die zumindest ein Pigment, beispielsweise thermochrome Pigmente, enthalten. Als konkretes Ausführungsbeispiel wurde das Verfahren auf einen festen Polymerkörper aus Polyesterurethan (PEU) angewendet. Das Verfahren unterscheidet sich maßgeblich von dem zuvor beschriebenen Färbeverfahren für lösliche Farbstoffe. Um die Oberfläche des Polymerkörpers mit einem thermochromen Pigment (beispielsweise Mikrokapseln, Partikelgröße < 10 µm, Sintal Chemie GmbH) zu beladen, wurde zuerst eine „Farbe-Paste“ hergestellt werden. Hierfür werden zunächst 5 g PEU vollständig in 15-20 ml N,N-Dimethylformamid (DMF) gelöst, bevor 1 g thermochromes Pigment (20 Gew% bezogen auf das PEU) hinzugefügt und das Gemisch zu einer gleichmäßigen Paste vermennt wird. Diese Paste wurde als gleichmäßiger, dünner Film auf die Oberfläche des festen Polymerkörpers aus

PEU aufgetragen, z. B. mit einem Pinsel oder einer Farbbrolle. Nachdem der Film vollständig getrocknet ist, ergibt sich eine homogene Färbung der PEU-Oberfläche. Die aufgetragene Schicht ist fest mit der Oberfläche verbunden. Diese wurde auch nach einem Verstrecken des Polymerkörpers überprüft. Dazu wurde der Polymerkörper um mehrere 100% Dehnung oder vergleichbare Druckbelastung belastet. Auch nach einer solchen Belastung war die aufgetragene Schicht fest mit dem Polymerkörper verbunden. Figur 13A zeigt einen oberflächengefärbten Polymerartikel aus PEU mit einem grafischen Element in Form eines QR-Codes bei 23°C im unverstreckten Zustand, d.h. vor einer thermo-mechanischen Behandlung zum "Programmieren" des Formgedächtnispolymers. Figur 13B zeigt den Polymerartikel bei einer Temperatur von 23°C in seiner temporären Form, nach vorangegangener Verstreckung um 100% und der darauf folgenden Formfixierung. Der QR-Code ist nun nicht mehr maschinell auslesbar, d.h. die Verzerrung führt zu einer derart starken Veränderung des grafischen Elements, dass die Auslesbarkeit des Codes außerhalb der zulässigen Toleranz liegt.

[00106] Die Stärke der Farbschicht kann durch die Menge der aufgetragenen Paste, bzw. durch mehrmaliges Auftragen der Paste beeinflusst werden. Die Intensität der Farbe kann durch die eingesetzte Menge an Pigment variiert werden.

[00107] Exemplarisch wurde ein schwarzes Pigment verwendet, welches beim Erwärmen über eine Temperatur von 43 °C nach farblos umschlägt. Dieser Farbumschlag kann als ein weiteres Sicherheitsmerkmal beim Auslösen des Formgedächtniseffektes angesehen werden. Kühlt man das Pigment auf unter 43 °C, kehrt die Schwarzfärbung zurück und somit wird die Auslesbarkeit eines Codes wieder hergestellt, wie beispielsweise in Figur 14B gezeigt. Figur 14A zeigt die Situation nach Auslösen des Formgedächtniseffekts und bei einer Temperatur oberhalb der Farbumschlagtemperatur von hier 43°C. Das im Polymerartikel (Etikett) gebildete grafische Element in Form eines QR-Codes ist zwar wieder hergestellt, jedoch aufgrund des Farbumschlags (Schwarz -> Farblos) maschinell nicht auslesbar. Die Situation ist anders, wenn, wie in Figur 14B gezeigt, der Polymerartikel unter die Farbumschlagtemperatur abgekühlt wird. Dann ist der Färbung wieder sichtbar und das grafische Element besitzt einen ausreichend hohen Kontrast, um maschinell ausgelesen zu werden. Mit dieser Färbemethode können auch andere Arten von Pigmenten und Partikeln verarbeitet werden, soweit sie stabil gegenüber dem Lösungsmittel, beispielsweise DMF, sind.

[00108] Figur 15 zeigt Polymerartikel aus PEU in ihrer permanenten Form bei unterschiedlichen Temperaturen. Links ist der Zustand unterhalb der Farbumschlagstemperatur, hier bei 43°C, gezeigt und rechts oberhalb des Farbumschlagstemperatur. Der QR-Code des linken Polymerartikels ist auslesbar, der des rechten Polymerartikels dagegen nicht.

[00109] Gemäß einer Ausführungsform ist das In-Lösung-bringen von Formgedächtnispolymeren und Farbstoffen und/oder Pigmenten und/oder Nanopartikeln zur Herstellung von Pasten geeignet. Derartige Pasten können dann auf die jeweilige Polymeroberfläche aufgetragen werden, um eine farbige Schicht zu erzeugen, so dass infolge einer Gravur, beispielsweise mit einem Laser, ein ausreichend hoher Kontrast zu der Grundfarbe des Polymers hergestellt werden kann. Gemäß einer Ausführungsform entspricht das gelöste Formgedächtnispolymer dem Formgedächtnispolymer, aus dem der Polymerkörper oder Polymerartikel besteht. Dabei können sich die Formgedächtnispolymere in ihrer Molekülgröße bei ansonsten gleicher chemischer Zusammensetzung unterscheiden. Die Oberfläche eines FGPs, z. B. eines Poly(ester urethans) (PEU) kann mit einem thermochromen Pigment ausgestattet sein und bspw. ein QR Code so in die Oberfläche graviert werden, dass ein hinreichender Farbkontrast zu der darunter befindlichen FGP-Schicht erzeugt wird. Dieser Kontrast besteht prinzipiell solange, bis man das FGP über 43 °C (Umschlagtemperatur des thermochromen Pigments) erwärmt. Das FGP und somit der QR Code können mittels thermo-mechanischer Funktionalisierung in einer temporären Form stabilisiert werden, die im Zustand bei 23 °C einen ausreichend hohen Kontrast darstellt, jedoch aufgrund der eingebrachten Verzerrung keine Auslesbarkeit des QR Codes ermöglicht. Das Erwärmen des FGPs über dessen Schalttemperatur, die in diesem Fall in der Nähe der Umschlagtemperatur des Pigments liegt, führt dann zur Formrückstellung, wobei die Lesbarkeit des QR Codes in dem Moment wiederkehrt, in dem das System unter die Umschlagtemperatur des thermochromen Pigments abgekühlt wird, da sich dann die nicht ausgelassenen Domänen wieder schwarz färben. Die beschriebenen Zustände eines solchen Systems basierend auf PEU sind in den Figuren 13 und 14 dargestellt.

[00110] Gemäß einer Ausführungsform wird ein Verfahren zum Färben einer Oberfläche eines Polymerartikels bereitgestellt, umfassend: Bereitstellen eines Polymerartikels, der ein Formgedächtnispolymer umfasst; und Färben zumindest eines Abschnitts einer Oberfläche des Formgedächtnispolymers mit einer Farbstofflösung, die einen organischen Farbstoff und

ein organisches Lösungsmittel enthält, und/oder durch Einbringen von Nanopartikeln mittels Diffusion zur Bildung einer Farbschicht an der Oberfläche des Formgedächtnispolymers.

[00111] Neben Farbstoffen können auch Nanopartikel, z. B. Gold- und/oder Silbernanopartikel, etc. per Gastdiffusion in Formgedächtnispolymere eingebracht werden, wobei dies gemäß dem weiter oben beschriebenen Färbeverfahren erfolgen kann. Die auf diese Weise eingefärbten oberflächennahen Schichten weisen einen hohen Kontrast zu den darunter befindlichen Schichten auf. Somit ist auch hier die Voraussetzung für die Nutzung zur kontrastreichen Abbildung von beispielsweise maschinenlesbaren Codes in Formgedächtnispolymeroberflächen erfüllt. Darüber hinaus können auch hier Pasten mit weniger als 20 Gew% Nanopartikeln wie oben beschrieben hergestellt werden, die dann auf die Polymeroberfläche gestrichen werden, ehe mit einem Laser eine gewünschte Information, bzw. ein ggfs. maschinenlesbarer Code, in die Polymeroberfläche eingraviert wird.

[00112] Weiterhin kann das Verfahren umfassen: Abtragen eines Teils der Farbschicht, insbesondere bis zur ungefärbten Oberfläche des Formgedächtnispolymers, zur Bildung eines grafischen Elements auf der Oberseite des Polymerartikels. Weiterhin kann das Verfahren umfassen: Durchführen einer beispielsweise thermo-mechanischen Behandlung des Polymerartikels zur Verformung des grafischen Elements.

[00113] Gemäß einer Ausführungsform wird ein Verfahren zur Herstellung eines grafischen Elements auf einer Oberfläche eines Polymerartikels, der ein Formgedächtnispolymer umfasst, bereitgestellt, umfassend: Bereitstellen des Polymerartikels mit einer oder mehreren gefärbten Schichten auf oder in zumindest einem Abschnitt einer Oberfläche des Formgedächtnispolymers; Abtragen eines Teils der gefärbten Schicht oder der gefärbten Schichten, insbesondere bis zur ungefärbten Oberfläche des Formgedächtnispolymers, zur Bildung eines grafischen Elements auf der Oberseite des Polymerartikels.

[00114] Die gefärbte Schicht oder die gefärbten Schichten können nach einem der weiter oben beschriebenen Verfahren oder auch nach anderen Verfahren gebildet werden.

[00115] Gemäß einer Ausführungsform wird ein Verfahren zur Übermittlung von Information, bereitgestellt, umfassend: Bereitstellen eines Polymerartikels, der ein Formgedächtnispolymer umfasst, in dem ein grafisches Element integriert ist, das einen Code gemäß einem vorgegebenen Codesystem repräsentiert; Durchführen einer beispielsweise

thermo-mechanischen Behandlung des Polymerartikels, sodass das grafische Element so weit verändert wird, dass die Auslesbarkeit des Codes außerhalb der zulässigen Fehlertoleranz des Codesystems liegt; und Übersenden des Polymerartikels an einen Empfänger.

[00116] Das Verfahren kann weiterhin umfassen: Auslösen des Formgedächtniseffekts zur Wiederherstellung des grafischen Elements; und Auslesen des im grafischen Element gespeicherten Codes und Abgleich der durch diesen Code repräsentierten Information mit einer Datenquelle, wobei die so gewonnene Information genutzt werden kann, um einen Zugang zu einem zutrittsregulierten Bereich zu ermöglichen, wobei es sich bei dem zutrittsregulierten Bereich um einen physischen Bereich, wie beispielsweise ein Gebäude, oder um einen Datenbereich handeln kann. Das Verfahren kann weiterhin umfassen: Anbringen des Polymerartikels an einem zu versendenden Artikel oder an einer Verpackung, wobei der Code eine Information bezüglich des Artikels oder der Verpackung repräsentiert, wobei durch Auslösen des Formgedächtniseffekts die Auslesbarkeit des Codes wiederhergestellt wird und die wieder hergestellte Auslesbarkeit als ein Maß für den Nachweis der Echtheit des übersendeten Artikels oder der Verpackung herangezogen werden kann. Das Verfahren kann weiterhin umfassen: Erzeugen einer Dateninformation, welche das veränderte grafische Element repräsentiert; Übermitteln der Dateninformation an den Empfänger, so dass der Empfänger das veränderte grafische Element mit der übermittelten Dateninformation vergleichen kann.

[00117] Gemäß einer Ausführungsform wird ein Verfahren zum Nachweis der Echtheit eines Artikels bereitgestellt, umfassend: Anbringen eines Polymerartikels, der ein Formgedächtnispolymer umfasst, an einem zu versendenden Artikel oder an einer Verpackung, wobei der Polymerartikel zum Dokumentieren der Echtheit des Artikels oder der Verpackung dient, und wobei der Polymerartikel ein grafisches Element umfasst, das mittels einer beispielsweise thermo-mechanischen Behandlung soweit verändert wurde, dass die Auslesbarkeit eines durch das grafische Element repräsentierten Codes eines vorgegeben Codesystems außerhalb der zulässigen Fehlertoleranz des Codesystems liegt; Erzeugen einer Dateninformation, welche das veränderte grafische Element repräsentiert; Übermitteln der Dateninformation an einen Empfänger; Übermitteln des Artikels und/oder der Verpackung zusammen mit dem angebrachten Polymerartikel an den Empfänger, so dass der Empfänger das veränderte grafische Element mit der übermittelten Dateninformation vergleichen kann.

[00118] Die Dateninformation kann auf einem anderen Weg als der Artikel oder die

Verpackung zum Empfänger geschickt werden.

[00119] Der Polymerartikel kann gemäß einer der zuvor beschriebenen Ausführungsformen als Etikett verwendet werden. Dieses kann mittels eines Verbindungselements an einer Ware, z.B. einen Artikel, oder direkt auf einer Verpackung angebracht werden. Das Etikett kann auch direkter Bestandteil einer Verpackung sein.

[00120] Derartige Etiketten können zum Nachweis der Echtheit der Waren, des Artikels oder der Verpackung genutzt werden. Dazu kann ein programmiertes, d.h. soweit verändertes und damit nicht mehr mit einem Lesegerät auslesbares Etikett, das beispielsweise einen verzerrten QR Code aufweist, fotografiert werden oder anderweitig digitalisiert werden, um eine Dateninformation zu erzeugen, welche den verzerrten QR Code repräsentiert. Diese Dateninformation kann der Ware/Artikel/Verpackung für Identifikationszwecke beigelegt/angehängt werden oder separat an den Empfänger verschickt werden. Trifft die Ware/Artikel/Verpackung beim Empfänger ein, so kann dieser die Dateninformation, beispielsweise das Foto, mit dem Etikett vergleichen. Die Übereinstimmung von Bild/Dateninformation mit dem verzerrten oder veränderten Original-Etikett dient als Echtheitsmerkmal. Anschließend versucht der Empfänger, den Code mit seinem Lesegerät (z.B. einem Smartphone) auszulesen. Gelingt dies nicht, ist das als ein weiteres Echtheitsmerkmal anzusehen. Anschließend kann der Empfänger oder eine dritte Person den Formgedächtniseffekt auslösen. Das Etikett stellt nahezu vollständig in die Ursprungsform zurück. Auch diesbezüglich lassen sich im Vorfeld Informationen generieren, beispielsweise über die Quantität der Rückstellung, die dann dem Empfänger zur Verfügung gestellt werden können. Nun lässt sich der QR Code mit einem Lesegerät einwandfrei auslesen - was als ein weiteres Sicherheitskriterium angesehen werden kann.

[00121] Mögliche Anwendungen umfassen u.a. die Kennzeichnung von Uhren, insbesondere Armbanduhren, Lebensmitteln, Spielzeug, Kleidungsstücken, insbesondere Designerkleidern und Markenware, elektronischen und/oder technischen Produkten, Messgeräten, musealen Stücken, Pharmaprodukten, chemischen Erzeugnissen und von Fertigungsteilen in den Bereichen Maschinenbau, Automobilbau und Luft- und Raumfahrttechnik.

[00122] Eine weitere Anwendung stellt die Verschlüsselung von Passwörtern und/oder vertraulichen Informationen, die auf dem Postweg verschickt werden, dar. Auch hier wird erst

durch den Empfänger der Formgedächtniseffekt ausgelöst und dadurch die im Etikett (Polymerartikel) in Form eines Codes oder auf einer anderen Weise abgespeicherte Information auslesbar und verwertbar. Der Empfänger erkennt sofort, wenn der Formgedächtniseffekt zuvor ausgelöst wurde. Auch hier kann zuvor eine Dateninformation, beispielsweise ein Foto erzeugt werden, welche das veränderte, d.h. programmierte Etikett bzw. Polymerkörper repräsentiert. Diese Dateninformation wird dann an den Empfänger, beispielsweise auf anderem Wege, geschickt. Der Empfänger kann dann durch Vergleich der Dateninformation mit dem veränderten Etikett, bei dem noch nicht der Formgedächtniseffekt ausgelöst wurde, vergleichen. Wurde der Formgedächtniseffekt durch einen unbefugten Dritten ausgelöst und danach das Etikett neu programmiert, erkennt dies der Empfänger durch den Vergleich mit der Dateninformation unmittelbar, da eine erneute Programmierung, beispielsweise eine thermo-mechanische Behandlung, zu einer anderen Verzerrung führt.

[00123] Ein weiteres Anwendungsfeld liegt im Bereich Eintrittskarten/Ausweise, die den einmaligen Zugang zu einem zutrittsregulierten Bereich, z.B. einem Firmenbereich oder einer Veranstaltung sicherstellen. Im Einzelfall kann es sich auch um Eintrittskarten für Konzerte, Kabarett, Musicals, Shows, einschließlich Fernsehshows, Kinobesuche, Festivitäten jedweder Art, Sportveranstaltungen, Messen, Zoobesuche und Ausstellungen handeln. Darüber hinaus können Etiketten den Zugang zu VIP-Bereichen und/oder Backstage-Bereichen ermöglichen. Im Allgemeinen können veranstaltungs- und/oder personenbezogene Daten in der Polymeroberfläche infolge einer Programmierung verschlüsselt werden. Ruft man den Formgedächtniseffekt ab, so werden die Daten/Informationen wieder lesbar, z. B. maschinenlesbar.

[00124] Bei dem zutrittsregulierten Bereich kann es sich auch um den öffentlichen Personennah- oder Fernverkehr handeln, wobei dann das Etikett bzw. der Polymerartikel eine Fahrkarten für Bus und/oder Bahn, aber auch Flugtickets sowie Parktickets darstellen kann.

[00125] Als weiteres Anwendungsfeld können Lotterietickets gesehen werden. Diese werden im nicht-maschinenlesbaren (programmierten) Zustand verkauft; das Auslösen des Formgedächtniseffekts stellt beispielsweise die (Maschinen-)Lesbarkeit eines QR Codes wieder her und informiert so den Käufer, ob und falls ja wie viel er gewonnen hat. Nach einmaligem Gebrauch können die Etiketten wieder programmiert oder alternativ dazu entsorgt werden.

[00126] Bei dem zutrittsregulierten Bereich kann es sich auch um Zugänge zu Computersystemen und/oder Datenbanken und/oder Einzelcomputer und/oder Netzwerken und/oder Nutzeraccounts (Nutzerzugänge) handeln.

[00127] Weitere, maschinenlesbare 2D-Codes, die für den Einsatz in der hier beschriebenen Etiketten-Technologie infrage kommen, umfassen: DataMatrix, Cool-Data-Matrix, Aztec, MaxiCodes, Upcode, Trillcode, Quickmark, Shotcode, mCode sowie Dotcodes (Punktcodes) wie Dotcode A, Snowflake Code und/oder Beetag sowie die zweidimensionalen Strichcodes wie Codablock A, Codablock F, Codablock 256, Code 49 und PDF417.

[00128] In Etiketten können darüber hinaus mehrere Codes desselben Typs aneinandergereiht werden oder alternativ dazu verschiedene Codes miteinander kombiniert werden. Diese lassen sich in einer temporär maschinen-unlesbaren Form stabilisieren (programmieren), ehe mit dem Auslösen des Formgedächtniseffektes die Lesbarkeit der Einzelcodes hergestellt wird.

[00129] Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird ein Verfahren zur Herstellung einer Schicht aus Formgedächtnispolymer mit einem Oberflächenprofil bereitgestellt, umfassend: Bereitstellen einer Lösung, welche zumindest ein Lösungsmittel, ein im Lösungsmittel gelöstes Formgedächtnispolymer und einen Farbstoff und/oder ein Pigment und/oder Nanopartikel enthält; Füllen einer Gießform mit der Lösung; Verdampfen des Lösungsmittels, so dass ein fester Polymerartikel entsteht; und Bilden eines Oberflächenprofils auf wenigstens einer Seite des Polymerartikels durch teilweises Abtragen eines Teils des Materials des Polymerartikels.

[00130] Es wird somit ein Polymerartikel aus durchgehend gefärbtem Formgedächtnispolymer geschaffen. Dazu wird ein Formgedächtnispolymer in einem Lösungsmittel aufgelöst und ein Farbstoff hinzugegeben. Als Farbstoffe können die oben genannten organischen Farbstoffe, beliebige Pigmente oder Nanopartikel verwendet werden. Nach Verdampfen des Lösungsmittels und Aushärten des nun gefärbten Formgedächtnispolymers kann in eine Seite des Polymerartikels dann ein Oberflächenprofil, beispielsweise ein Firmenlogo, eine Information oder dergleichen durch Abtragen eines Teils des Polymerartikels geschaffen werden. Im Fall von thermochromen Partikeln und Farbstoffen kann das Oberflächenprofil, oder Oberflächenrelief, durch Auslösen des

Farbumschlags sichtbar gemacht werden.

[00131] Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird ein Verfahren zur Herstellung einer Schicht aus Formgedächtnispolymer mit einem Oberflächenprofil bereitgestellt, umfassend: Bereitstellen einer Lösung, welche zumindest ein Lösungsmittel, ein im Lösungsmittel gelöstes Formgedächtnispolymer und einen Farbstoff und/oder ein Pigment und/oder Nanopartikel enthält; Füllen einer Gießform mit der Lösung, wobei die Gießform ein negatives Oberflächenrelief eines gewünschten Oberflächenprofils aufweist; Verdampfen des Lösungsmittels, so dass ein fester Polymerartikel mit dem Oberflächenprofil entsteht.

[00132] Das Oberflächenprofil wird hier nicht durch Abtragen, sondern durch Abformen eines Reliefs in der Gießform gewonnen. Das Relief kann auch durch einen Stempel erzeugt werden, der Teil der Gießform ist.

[00133] Während die bisher beschriebene Funktionalisierung bzw. Programmierung eine großflächige Deformation der gesamten, das Formgedächtnispolymer umfassenden Fläche eines intelligenten Etiketts, beispielsweise durch Kompression, Verstreckung, Verdrehung u.ä., umfasst, kann gemäß weiteren Ausführungsformen dessen kodierte Information auch durch eine lokale thermo-mechanische Programmierung bzw. Teil-Funktionalisierung unkenntlich gemacht werden.

[00134] Somit wird vorgeschlagen, ein Formgedächtnispolymer umfassende Etiketten mit einem eigens dafür konzipierten Stempelwerkzeug einer teilweisen Funktionalisierung zu unterziehen. Mit dem Werkzeug können z. B. maschinenlesbare 2D-Codes, die für die Technologie intelligenter Etiketten zur Verwendung als Etikett (smartes Etikett, smart label) angepasst sind, temporär für ein Scan- und/oder Lesegerät unlesbar gemacht werden.

[00135] Im Einzelnen zählen zu den betreffenden Codes: DataMatrix (mindestens Version 1 bis 12), quick response (QR, mindestens Version 1 bis 7), Cool-Data-Matrix, Aztec, MaxiCodes, Upcode, Trillcode, Quickmark, Shotcode, mCode sowie Dotcodes (Punktcodes) wie Dotcode A, Snowflake Code und/oder Beetag sowie die zweidimensionalen Strichcodes wie Codablock A, Codablock F, Codablock 256, Code 49 und PDF417.

[00136] Ein QR Code der Version 1 kann maximal 34 numerische, 20 alphanumerische (umfassend die lateinischen Buchstaben A bis Z und die arabischen Zahlen 0 bis 9 oder 14 (8-bit) Zeichen (alphanumerische und zusätzliche Buchstaben; wobei jeder Buchstabe als 8-bit

byte kodiert ist), während ein QR Code der Version 7 bis zu 293 numerische, 178 alphanumerische oder 122 (8-bit) Zeichen umfasst. Im Vergleich dazu kann ein Data Matrix Code der Version 5 maximal 36 numerische, 25 alphanumerische oder 16 (8-bit) Zeichen umfassen, während ein Data Matrix Code der Version 12 bis zu 228 numerische, 169 alphanumerische oder 112 (8-bit) Zeichen umfasst.

[00137] Ein gemäß einzelner Ausführungsformen verwendetes FGP ist ein Poly(ester urethan), dessen Oberfläche leicht eingefärbt werden kann, beispielsweise mittels Gravur mit einem entsprechenden Code versehen wird und anschließend thermo-mechanisch programmiert bzw. funktionalisiert wird. Die resultierende und bei Raumtemperatur (23 °C) stabile temporäre Form eines so erhaltenen Etiketts ist mit einem Scan- und Lesegerät nicht auslesbar und kann somit zum zeitweiligen Verbergen oder Unkenntlichmachen, typischerweise zum Unlesbarmachen der vom Code herleitbaren bzw. der vom Etikett getragenen Information verwendet werden.

[00138] Gemäß einer typischen Ausführungsform wird ein Verfahren der thermo-mechanischen Behandlung eines Polymerartikels vorgeschlagen, wobei die Behandlung eine auf dem Polymerartikel gespeicherte visuell und/oder maschinell lesbare Information unlesbar macht. Das vorgeschlagene Verfahren umfasst:

- Bereitstellen eines Polymerartikels, umfassend eine zumindest teilweise gefärbte Oberfläche eines Formgedächtnispolymers, die ein grafisches Element aufweist, das visuell und/oder maschinell lesbar ist, oder das einen Code gemäß einem vorgegebenen Codesystem repräsentiert;
- Bereitstellen eines Prägestempels;
- Herstellen eines mechanischen Kontakts des Prägestempels und der Oberfläche des Polymerartikels, sodass die Oberfläche des Polymerartikels zumindest abschnittsweise deformiert wird;
- Anheben der Temperatur des Polymerartikels auf eine Temperatur, die oberhalb einer Übergangstemperatur (T_{trans}) des Formgedächtnispolymers liegt;
- Aufbringen einer mechanischen Spannung auf den Polymerartikel über den Prägestempel oberhalb einer Übergangstemperatur (T_{trans}) des Formgedächtnispolymers;
- Absenken der Temperatur des Polymerartikels auf eine Temperatur unterhalb einer Formfixierungstemperatur (T_{fix}) des Polymerartikels unter Aufrechterhalten des Kontakts;
- Trennen von Prägestempel und Polymerartikel.

[00139] Das vorgeschlagene Verfahren zur Verwendung von Formgedächtnispolymeren als intelligente Etiketten mit schaltbarer Lesbarkeit, umfasst somit das Bereitstellen eines zu Zwecken verbesserten Kontrasts optional oberflächlich gefärbten, vorzugsweise gravierten, geätzten oder abgeformten flächigen Gebildes, umfassend ein Formgedächtnispolymer. Das Formgedächtnispolymer wird aus einem permanenten Zustand, in welchem eine durch Materialabtrag oder durch Abformen erzeugte Oberflächenstruktur auf zumindest einer Seite des flächigen Gebildes mit einem geeigneten Lesegerät maschinell erfasst und ausgelesen werden kann, durch die Kombination der Verfahrensschritte vorübergehend unlesbar gemacht.

[00140] Dazu umfasst das vorgeschlagene Verfahren das Bereitstellen eines angepassten Prägewerkzeugs, vorzugsweise in Form eines veränderbaren Prägestempels. Vorteile ergeben sich für eine erleichtertes und fehlerfreies Konfigurieren bzw. Rekonfigurieren des Prägestempels.

[00141] Beim Funktionalisieren, hier auch als Programmieren bezeichnet, wird das Formgedächtnispolymer aus seinem permanenten bzw. ursprünglichen Zustand in einen temporären Zustand überführt. Beide Zustände beruhen auf der räumlich molekularen Konfiguration des Formgedächtnispolymers, beispielsweise eines Block-Copolymers mit Formgedächtnis-Eigenschaften wie Polyester Urethan (PEU). Ein synchron mit Erwärmen des Formgedächtnispolymers über dessen Übergangstemperatur T_{trans} vorgenommenes Verformen der Oberfläche des Polymerartikels im Kontakt mit dem Prägestempel und ein daran anschließendes Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb der Formfixierungstemperatur T_{fix} unter Beibehalten der zum Verformen aufgebrauchten Kraft, mithin unter Aufrechterhalten des Kontakts von Prägestempel und Oberfläche des Polymerartikels resultiert in einer neuen Gestalt der Oberfläche des FGP. Die neue Gestalt beruht auf einer veränderten molekularen Konfiguration des Formgedächtnispolymers, die während des beschriebenen Absenkens der Temperatur fixiert wird. Die Oberfläche des funktionalisierten Polymerartikels behält ihre neue Gestalt auch wenn der beschriebene mechanische Kontakt nach dem Absenken der Temperatur unter den Wert T_{fix} beim Entfernen des Stempels von der Oberfläche unterbrochen wird. Dieser Zustand des FGP dauert so lange an, bis das FGP erneut über seine Übergangstemperatur T_{trans} hinaus erwärmt wird. Wenn der ein FGP umfassende Artikel bzw. das Etikett, eine beispielsweise maschinell lesbare Information tragen, so kann diese Information auf dem Wege des beschriebenen thermo-mechanischen Behandelns unlesbar

gemacht werden. Die auf einem Etikett umfassend ein FGP gespeicherte Information kann selbst dann unlesbar gemacht werden, wenn das Etikett beim thermo-mechanischen Behandeln nur abschnittsweise bzw. nur teilweise deformiert wird. Mit Hilfe des beschriebenen Prägestempels kann ein Etikett, umfassend ein FGP gerade in solchen Flächenabschnitten verformt werden, die für die Lesbarkeit der vorliegenden Information bedeutsam sind. Dazu kann die Konfiguration eines Prägestempels an den jeweils vorliegenden digitalen Code, beispielsweise die Art und/oder die Version des digitalen Codes, angepasst sein.

[00142] Auf diese Art und Weise kann die zum Unlesbarmachen eines Etiketts mit einer digital gespeicherten Information aufzuwendende Kraft beim teilweisen Funktionalisieren deutlich geringer bemessen werden, als beispielsweise bei Verformung des gesamten Etiketts. Ebenso ist vorteilhafterweise lediglich eine lokale Erwärmung des Formgedächtnispolymers notwendig. Das verringert den Aufwand für das Unlesbarmachen der Information erheblich und macht die Programmierung des Etiketts, folglich das intelligente Etikett als solches kostengünstiger. Insgesamt bietet das beschriebene teilweise Funktionalisieren (Teilfunktionalisierung) den Vorteil, bei verringertem Aufwand die Lesbarkeit einer maschinell lesbaren digitalen Information vollständig zu beseitigen, somit die Information temporär zu verschlüsseln, ohne dabei die Abrufbarkeit dieser Information einzuschränken.

[00143] Gemäß bevorzugter Ausführungsformen des vorgeschlagenen Verfahrens wird somit ein teilweises Funktionalisieren, bzw. eine Teilfunktionalisierung des Etiketts vorgeschlagen. Der Begriff Teilfunktionalisierung umfasst eine lokale thermo-mechanische Programmierung und bezieht sich typischerweise auf die Oberfläche des intelligenten Etiketts. Als Synonym zum Begriff lokal wird in diesem Zusammenhang ebenso der Begriff ortsselektiv verwendet. Der Begriff temporär bezieht sich auf den Zeitraum zwischen thermo-mechanischem Programmieren (Funktionalisieren) und Auslösen des Formgedächtniseffekts zur Rückstellung in die ursprüngliche, permanente Form des Formgedächtnispolymers.

[00144] Somit kann eine Teilfunktionalisierung der den Code tragenden Fläche (Codefläche) genutzt werden, um die Auslesbarkeit des Codes zu unterbinden. Durch Auslösen des Formgedächtniseffektes im Formgedächtnispolymer, das den Code trägt, lässt sich zu einem gewünschten Zeitpunkt die Lesbarkeit des Codes wieder herstellen. Das Vorhandensein einer mittels thermo-mechanischer Behandlung des FGP, bzw. des Etiketts erzielten Form kann somit zeitlich begrenzt werden und ist auf Abruf rückstellbar bzw. zur

Ursprungsform schaltbar.

[00145] Optional kann ein Prägestempel so angepasst sein, sodass das Etikett im funktionalisierten oder im teilfunktionalisierten Zustand eine andere (zweite) lesbare Information umfasst, als die erst nach dem Auslösen des Formgedächtniseffekts unter Verschlüsselung dieser zweiten Information zugängliche erste Information. Das bietet besondere Vorteile für den Marken- und Erzeugnis-Schutz, sowie für alle Bereiche, die kodierte und maschinell lesbare Informationen nutzen, die zum Schutz vor unberechtigter Nachahmung verborgen werden soll.

[00146] Unmittelbare Vorteile einer lokalen oder ortsselektiven Deformation bestehen beispielsweise in einer erleichterten Kontrolle der Verzerrung von Einzelbereichen verschiedenster Codes. Darüber hinaus lässt sich das Ausmaß gezielter, "punktueller" Verformungen leicht über die während der Deformation ausgeübte Kraft steuern. Dabei kann neben einem Verzerren auch ein Durchstoßen eines als Etikett dienenden flächigen Gebildes durchgeführt werden, wobei die nun veränderte und zusätzlich mit Durchbrüchen versehene Form des Etiketts die temporär unlesbare Form darstellt. Durch das Auslösen des Formgedächtniseffektes werden die Vertiefungen (Engl. – indentations) und gegebenenfalls auch die Löcher, deren Zahl von der Art des zur Teilfunktionalisierung eingesetzten Prägestempels abhängt, weitestgehend zurückgestellt. Im Falle von Lochbildungen kann damit ein weitgehendes Zurückstellen des Polymers entgegengesetzt der Verformungsrichtung erfolgen, so dass die Löcher fast vollständig wieder geschlossen werden. Somit wird auch die Lesbarkeit des durch Einbringen von Durchbrüchen bzw. Löchern funktionalisierten Codes beim Auslösen des Formgedächtniseffekts wiederhergestellt.

[00147] Gemäß einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens umfasst die Oberfläche des Polymerartikels eine durch Auftrag einer Farblösung oder Farbpaste gefärbte Oberfläche oder Oberflächenabschnitte. Dabei kann die Oberfläche oder der betreffende Oberflächenabschnitt vor dem Auftragen der Farblösung oder der Farbpaste mit einem organischen Lösungsmittel vorbehandelt sein, sodass die Diffusion eines Farbstoffs oder eines Farbstoffgemischs aus der Farbstofflösung oder aus der Farbstoffpaste in eine oberflächliche Schicht des Polymerartikels erleichtert wird. Nach dem vollständigen Verdunsten eines oder mehrerer organischer Lösungsmittel aus der Farbstofflösung oder der Farbstoffpaste können einzelne Abschnitte der gefärbten Oberfläche zumindest teilweise mechanisch, chemisch oder

mittels Laser so abgetragen werden, dass ein hinreichend guter Farbkontrast zwischen gefärbten, nicht abgetragenen Bereichen der Oberfläche zu gefärbten und abgetragenen oder zu ungefärbten, nicht abgetragenen benachbarten Oberflächenbereichen gewährleistet ist. Die benachbarten gefärbten und ungefärbten Oberflächenbereiche repräsentieren zusammen eine maschinell auslesbare Information, bevorzugt eine digitale Information oder eine digital erfassbare bzw. maschinell lesbare und elektronisch verarbeitbare Information.

[00148] Gemäß einer weiteren Ausführungsform umfasst das vorgeschlagene Verfahren des temporär Unlesbarmachens einer maschinell auslesbaren Information durch thermomechanische Teilfunktionalisierung eines ein Formgedächtnispolymer umfassenden Polymerartikels weiterhin das gleichzeitige Unkenntlichmachen oder Verbergen einer rückseitig zur teilfunktionalisierten Oberfläche angeordneten Gravur oder Struktur.

[00149] Besondere Vorteile bestehen darin, dass die auf der Rückseite des einen Code aufweisenden FGP Prägungen vorhandenen Abformungen oder Gravuren, mit dem ortsselektiven Deformieren der Vorderseite verborgen werden. Demnach ist bei dem intelligenten Etikett nicht zu erkennen, ob das Etikett zusätzlich auf einer Rückseite Informationen trägt. Das erhöht die Fälschungssicherheit derartig ausgerüsteter Polymerartikel oder der mit entsprechenden Polymerartikeln markierter Waren und Erzeugnisse.

[00150] Gemäß einer weiteren typischen Ausführungsform wird ein rekonfigurierbarer Prägestempel vorgeschlagen, umfassend:

- eine im Wesentlichen planare Grundplatte, die zumindest einseitig eine Aufnahme für einen Formkörper aufweist, und
- zumindest ein an die Größe und an die Form der Aufnahme zumindest teilweise angepasster Formkörper, sodass der in der Aufnahme aufgenommene Formkörper mit der Aufnahme in einem im Wesentlichen passgenauen Kontakt steht und teilweise über die Grundplatte hinausragt. Vorteile dieser Ausführungsform sind neben der Robustheit des zur ortsselektiven Programmierung von Formgedächtnispolymeren vorgesehenen Prägestempels dessen leichte Rekonfigurierbarkeit. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, ein und denselben Stempel mit unterschiedlich angeordneten Formkörpern für die angepasste teilweise Funktionalisierungen unterschiedlicher Codes in FGP-Etiketten nutzen zu können. Insbesondere dient der Prägestempel zur ortsselektiven Kompression und Deformierung von Codes, die in ein Formgedächtnispolymer eingraviert sind oder die mit einem Formgedächtnispolymer

abgeformt sind.

[00151] Derartige Codes sind typischerweise quick response codes (QR) oder Data Matrix Codes. Es können jedoch auch andere der vorstehend bezeichneten Code-Formate temporär ortsselektiv deformiert werden, wobei die betreffenden Codes in Form von Gravuren oder Abformungen vorliegen, die typischerweise in ein oberflächlich gefärbtes Formgedächtnispolymer (FGP) eingebracht sind. Abformungen können typischerweise vorgenommen werden, indem eine Lösung eines Formgedächtnispolymers in eine Gießform eingebracht und anschließend das Lösungsmittel ausgetrieben wird oder verdunstet.

[00152] Dabei umfasst die Rekonfigurierbarkeit des Prägestempels dessen durch Hinzufügen oder Entfernen von Erhabenheiten auf einer, bzw. durch Hinzufügen oder Entfernen von Vertiefungen in einer im Wesentlichen ebenen Grundplatte des Prägestempels erzielbare Variabilität. Sowohl die Erhabenheiten als auch die Vertiefungen der Grundplatte weisen typischerweise eine im Wesentlichen konische Form auf, sodass sich der Prägestempel stets leicht von dem geprägten Material lösen, abnehmen oder entformen lässt, weil die Oberfläche des Prägestempels im Wesentlichen keine Hinterschneidungen aufweist. Dabei kann das Hinzufügen beispielsweise ein Auflegen, Einlegen, Einsetzen, Einrasten oder Verankern von Formkörpern in eine an die Form bzw. die Gestalt, die stoffliche Zusammensetzung oder die elektrischen oder die magnetischen Eigenschaften des jeweiligen Formkörpers angepasste Aufnahme sein, wobei die Aufnahme integraler Bestandteil der Grundplatte des Prägestempels ist. Vorteile ergeben sich für eine erleichtertes und fehlerfreies Konfigurieren bzw. Rekonfigurieren des Prägestempels.

[00153] Als Formkörper kommt dabei typischerweise ein Polyeder, beispielsweise ein archimedisches Körper, ein Pseudo-Rhombenkuboktaeder, ein platonischer Körper, eine Kugel, ein Ellipsoid oder ein Torus oder ein Körper in Betracht, der eine zentrale Symmetrieachse umfasst, beispielsweise ein Rotationskörper. Einzelne oder alle Teilflächen der Polyeder, bzw. Abschnitte der Oberfläche des Formkörpers können eine Musterung, eine Gravur, ein Zeichen, eine Ziffer, ein Symbol oder ein Schriftzeichen tragen. Sich daraus ergebende Vorteile bestehen in einer vergrößerten Vielfalt der bei einem einzigen Prägeschritt eingepprägten Information gegenüber der mit einem anders konfigurierten Prägestempel einprägbaren Information oder gegenüber der mit Formkörpern ohne Oberflächenstruktur einprägbaren Information.

[00154] Gemäß typischer Ausführungsformen umfasst der vorgeschlagene rekonfigurierbare Prägestempel somit zumindest einen Formkörper dessen Oberfläche zumindest abschnittsweise eine Feinstruktur umfasst, sodass zumindest einzelne zueinander benachbarte Struktur-Elemente dieses Formkörpers eine Rauheit, Tiefe oder Höhe aufweisen, die sich um 0,1 μm , bevorzugt um 0,5 μm , insbesondere mindestens um 1 μm voneinander unterscheiden.

[00155] Eine besondere stoffliche Eigenart der Aufnahme eines Probenkörpers bzw. eine Probenkörpers des bevorzugten Prägestempels kann beispielsweise darin bestehen, dass ein Formkörper ferromagnetisch ist. Wird ein solcher Formkörper mit einer für ihn bestimmten Aufnahme in ausreichende Nähe gebracht, kann er selbständig eine gewünschte Lage auf der Grundplatte des Prägestempels einnehmen. Ein Vorteil besteht darin, dass der Formkörper bei einer entsprechend angepassten Magnetisierung und Form diese Lage auch während des späteren Entformens beibehält. Eine andere Besonderheit kann darin bestehen, dass ein Formkörper, beispielsweise durch eine geeignete Passung zu einer Grundfläche der Aufnahme einrastet. Ein Stempel mit so modifizierten Aufnahmen kann beispielsweise auf ein unter dem Prägestempel angeordnetes Etikett abgesenkt werden. Das ermöglicht ein erleichtertes serielles Funktionalisieren einer Vielzahl von Etiketten.

[00156] Gemäß weiterer Ausführungsformen umfasst der rekonfigurierbare Prägestempel eine Grundplatte mit verschiedenen Aufnahmen für verschiedene Formkörper sowie verschiedene Formkörper, die an jeweils eine Aufnahme zumindest teilweise angepasst sind. Sollen beispielsweise Kugeln als Formkörper verwendet werden und sollen zur erleichterten Entformbarkeit halbkugelige Einprägungen erzielt werden, so können die Aufnahmen in Form von halbkugeligen Ausnehmungen vorliegen, in die wahlweise jeweils passende Kugeln etwa gleichen Durchmessers bis auf eine Tiefe des jeweiligen Kugelradius eingelegt sind oder eingelegt werden können. Die Kugeln lassen sich beispielsweise manuell oder mit Hilfe einer entsprechend angepassten Vorrichtung auch automatisch gesteuert leicht umsetzen oder entnehmen.

[00157] Beispielsweise kann der beschriebene Prägestempel eine quadratische Stahlplatte der Kantenlänge 25 mm sein, deren Oberfläche neun regelmäßig angeordnete halbkugelförmige Ausnehmungen identischen Durchmessers (5 mm) und identischer Tiefe (2,5 mm) umfasst. Der geringste Abstand zwischen den Tiefenmaxima benachbarter Vertiefungen kann beispielsweise 5,5 mm betragen.

[00158] Gemäß der insgesamt verfügbaren Positionen ergeben sich für eine Anzahl Kugeln k auf n Positionen insgesamt $\binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!}$ unterscheidbare Muster.

[00159] Dementsprechend ergeben sich für $k = 4$ und für $k = 5$ bei $n = 9$ maximal 126 unterschiedliche Konfigurationen, wenn Etikett und Prägestempel stets gleichartig zueinander orientiert sind, beispielsweise wenn während des Prägens die linke obere Ecke des Etiketts, beim Blick auf die in Kontakt mit dem Stempel tretende Seite, stets die rechte obere Ecke des Prägestempels, beim Blick auf die Formkörper, berührt.

[00160] Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird ein rekonfigurierbarer Prägestempel vorgeschlagen, wobei eine oberflächlich eingebrachte Feinstruktur ausgewählt ist unter: abgeformten oder geätzten, gravierten oder anderweitig durch Materialabtrag eingebrachten Buchstaben, Zahlen, Zeichen oder Symbolen; benachbarten Abschnitten mit unterschiedlicher Rauheit im sub- μm oder im μm -Bereich; benachbarten Abschnitten mit unterschiedlicher Körnung, Punktierung, Streifung, Strichelung, Bänderung, Schraffur, Musterung oder Skulpturierung im μm - oder im mm-Bereich. Vorteilhafterweise kann die in einen Formkörper eingebrachte Feinstrukturierung an die Dimension des Formkörpers angepasst werden.

[00161] Gemäß weiterer Ausführungsformen wird ein rekonfigurierbarer Prägestempel vorgeschlagen, dessen Feinstruktur von einer durchgängigen Bohrung oder mehreren durchgängigen Bohrungen gleichen oder unterschiedlichen Durchmessers vorgegeben ist. Diese Form der Feinstrukturierung bietet den besonderen Vorteil großer Variabilität und guter Unterscheidbarkeit.

[00162] Gemäß weiterer Ausführungsformen wird ein rekonfigurierbarer Prägestempel vorgeschlagen, wobei n Aufnahmen vorzugsweise in Form eines Rasters auf der Grundplatte angeordnet sind und die n Aufnahmen mit einer Anzahl k Formkörpern besetzt sind, wobei $1 \leq k \leq n$, vorzugsweise $1 \leq k \leq n/2$ ist. Daraus ergibt sich der Vorteil einer größtmöglichen, durch Eindrücke erzielten Verformung.

[00163] Typischerweise führt ein QR-Code den Interessenten auf eine bestimmte Website, wenn der betreffende Code mit einem entsprechend angepassten netzwerkfähigen Lesegerät, beispielsweise einem über sogenannte Applikations-Software („app“) programmierten Mobiltelefon, erfasst bzw. gescannt wird. Die vom Code getragene Information, hier die

direkte Verknüpfung zur betreffenden Internet-Adresse, lässt sich typischerweise auch nicht mehr verändern. Weitere mögliche Variablen zur Modifikation der jeweiligen, in Reaktion auf den Abruf mit einem entsprechenden Endgerät ausgelösten, Schritte können andere Parameter betreffen, beispielsweise die zum jeweiligen Endgerät in einer Datenbank hinterlegten Daten.

[00164] Eine weitere Modifizierungsmöglichkeit besteht darin, unterschiedliche Datenformate, beispielsweise Text-, Bild-, Audio-, Video-, Multimedia- und andere Dateiformate an das die Abfrage startende Endgerät zu übertragen.

[00165] Jedoch kann auf dem Weg einer geeigneten Programmierung des die betreffende Website bereitstellenden Servers (host) die unmittelbare Verknüpfung mit nur dieser einen Internet-Adresse (Website) verändert werden oder die Art der in Reaktion auf eine Abfrage übertragenen digitalen Information modifiziert werden.

[00166] Beispielsweise können Zugriffsmöglichkeiten und somit auch die auf Abruf bereitgestellte Information in Hinsicht auf die Zeit des Verbindungsaufbaus zum Endgerät, in Hinsicht auf die örtliche (territoriale) Position (z.B. die Funkzelle) des die Abfrage auslösenden Endgerätes oder in Hinsicht auf den die Verbindung zum Endgerät realisierenden Netzbetreiber (Provider) modifiziert werden.

[00167] Vorteile dieser als dynamische Codes bezeichneten Kodierungen bestehen darin, dass beispielsweise die Anzahl der Abfragen bzw. die Anzahl erfolgreicher Code-Erfassungen durch entsprechend programmierte Endgeräte einer Auswertung zugänglich sind. Somit stellen dynamische Codes gegenüber nicht-dynamischen Codes einen noch höheren Sicherheitsstandard dar. Ein in seiner Codefläche ganzheitlich oder teilweise verformtes smartes Etikett ließe sich mit entsprechender Computersoftware ggfs. entzerren. Infolgedessen könnten die in ihm versteckten Informationen sichtbar gemacht werden. Um nun sicherzustellen, dass kein Ausleseversuch an solchen graphisch aufbereiteten Codes erfolgte, kann der Empfänger durch Blick in die in dem Code verlinkte Website leicht herausfinden, ob es vor ihm bereits einen Ausleseversuch der in dem Code enthaltenen Information gegeben hat. Ein weiterer Punkt ist, dass eine im Internet hinterlegte Information erst zu einem späteren, mit dem Eingang des smarten Labels beim Empfänger zusammentreffendes Auslesen ermöglicht. Die Information wird quasi zu einem beabsichtigten Zeitpunkt freigeschaltet.

[00168] Somit gibt es insgesamt für den Empfänger folgende Sicherheitsstandards: 1. Das

Etikett befindet sich in einem verformten Zustand (der z. B. durch einen Bildabgleich mit dem vom Versender zur Verfügung gestellten Bildmaterial durch den Empfänger überprüft werden kann); 2. der Code des Etiketts weist eine Verformung bzw. Teilverformung auf, die dazu führt, dass er nicht mit einem entsprechenden Scan- und/oder Lesegerät auszulesen ist; 3. das Auslösen des Formgedächtniseffektes führt dazu, dass die Information auslesbar wird und 4. die Verlinkung auf eine Website im Internet oder Datenbank gibt die Information preis, ob zuvor ein Ausleseversuch stattgefunden hat. Zusammengefasst lässt sich sagen, dass derartig smarte Etiketten einen sehr hohen Sicherheitsstandard und somit eine sichere Brücke zwischen der physischen und der virtuellen Welt darstellen.

[00169] Im Fall der hier beschriebenen thermo-mechanischen Behandlung von Polymerartikeln, die mit Codes versehen sind, gestattet es die Verwendung dynamischer Codes, die Auslösung des Formgedächtniseffektes und die damit erfolgte mutwillige Rückstellung eines verborgenen Sicherheitsmerkmals zu registrieren und gegebenenfalls rückverfolgen zu können. Vorteile bestehen in der Erfassung erfolgter Dekodierungen eines Etiketts.

[00170] Bei entsprechender Steuerung des Servers lässt sich die Funktion des QR-Codes wann immer gewünscht modifizieren. Diese Modifikation kann beispielsweise über eine entsprechend programmierte Internetseite über Formulareingaben mittels Internetbrowser vorgenommen werden. Vorteile der Verknüpfung dieser dem Bereich der Software- und Kommunikationstechnologie zuzuordnenden Ausführungsformen mit den vorstehend beschriebenen intelligenten Etiketten auf Basis von Formgedächtnispolymeren liegen auf der Hand: Es werden weitere Sicherheit stiftende Ebenen zugänglich, die die Fälschungssicherheit und damit den Produkt- und Erzeugnis-Schutz der mit intelligenten Etiketten gemäß den beschriebenen Ausführungsformen ausgestatteten Artikel erhöhen.

[00171] Die angeführten Ausführungsformen können frei miteinander oder teilweise miteinander kombiniert werden. Das erhöht die Flexibilität der erreichbaren Teil-Programmierung und die Vielfalt der mit Hilfe eines intelligenten Etiketts temporär speicherbaren Information.

[00172] Gemäß einem konkreten Ausführungsbeispiel wird Desmopan DP 2795A SMP, das ein Poly(ester urethan) (PEU) des Herstellers Bayer MaterialScience AG ist, als Formgedächtnispolymer verwendet. Das harte Segment dieses Polymers umfasst 4,4'-

Methyldiphenyl-diisocyanat mit einem 1,4-Butandiol Kettenverlängerer. Das weiche Segment hat eine Poly(1,4-butylenadipat) (PBA) Grundstruktur.

[00173] Die genutzte Materialprobe hatte eine Größe von 126 mm x 52 mm x 2 mm. Ihre Oberfläche wurde schwarz eingefärbt mit einer Lösung umfassend:

2 Gew% N-[4-[[4-(dimethylamino)phenyl][4-(phenylamino)-1-naphthyl]methylen]-2,5-cyclohexadien-1-yliden]-N-methyl-methanaminium chloride (Victoria Blue B; C.I. 44045; CAS 2580-56-5; Sigma Aldrich), 5.5 Gew% [4-[4-(Diethylamino) benzhydrylene]cyclohexa-2,5-dien-1-ylidene]diethylammonium hydrogen sulphat (Basic Green 1; C.I. 42040; CAS 633-03-4) und 5.5 Gew% von 3-[1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yl)ethyliden]-9-ethyl-3H-carbazolium chlorid (Basic Red 28; CAS 72828-91-2), die vollständig in einer 1:1 Mischung von Ethanol (96%, Merck) und Aceton (98%, AppliChem) gelöst waren. Die erhaltene Lösung hatte eine Farbstoffkonzentration von $27.9 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$.

[00174] Zunächst wurde die PEU-Oberfläche mit einem fusselfreien Tuch gereinigt und dann mit Aceton für etwa 30 s behandelt. Anschließend wurde die schwarze Färbelösung auf die Oberfläche des PEU pipettiert und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt. Nach weiteren 30 s wurden die Lösungsrückstände vollständig mit einem frischen fusselfreien Tuch entfernt. Danach wurde entweder ein QR oder ein Data Matrix Code in die gefärbte Oberfläche eingebracht.

[00175] Die QR Codes wurden unter Verwendung einer frei über die Internetadresse <http://goQR.me> zugängliche Software unter Wahl des Fehlerkorrekturniveaus „M“ (error correction level "M") erzeugt. Die Data Matrix Codes wurden über die von der Internet-Adresse <http://www.barcode-generator.org> verfügbare Software erzeugt.

[00176] Zur Gravur invertierter schwarz-weißer 2D Codes wurde die gefärbte PEU-Probe zunächst in 25 mm x 25 mm Probenstücke geschnitten und dann entsprechende Codes eingraviert. Als Werkzeug diente dafür ein Epilog Zing 16 Gravur- und Schneidlaser. Um einen ausreichend hohen Kontrast zu erzielen, wurde die Abliertiefe dabei so gesetzt, dass sie größer als die Diffusionstiefe des Farbstoffs im PEU war.

[00177] Die Teil-Programmierung (Funktionalisierung) und Rückstellung der Proben wurde mit einem elektromechanischen Prüfstand (MTS Insight 10) vorgenommen, der mit einer Thermokammer (Thermcraft) versehen war. Das Heizen der Proben erfolgte mit Hilfe von zwei elektrischen Heizelementen an der Rückwand der Thermokammer. Das Kühlen

wurde durch Einleiten flüssigen Stickstoffs aus einem Dewar Gefäß in die Thermokammer bewerkstelligt.

[00178] Zur ortsselektiven kompressiven Deformation wurde die vorstehend beschriebene Stahlkugel-Prägevorrichtung verwendet. Die Vorrichtung ist in Fig.16 gezeigt.

[00179] Insbesondere zeigt Fig. 16a die Anordnung einer einzelnen, zentral angeordneten Kugel; Fig. 16b zeigt die Anordnung von fünf Kugeln nach Art der 5 Augen einer Würfel­fläche eines kubischen Spielwürfels in einem gleichförmigen 3 x 3 Raster. Die Größe des Prägestempels kann selbstredend an die jeweilige Größe des Etiketts, bzw. die Größe der Codefläche angepasst werden.

[00180] Im vorliegenden Fall wurde das deformierte Areal der Codefläche des PEU durch die gewählte Zahl Stahlkugeln und deren Position festgelegt. Die PEU-Proben wurden stets auf den Prägestempel aufgelegt, so dass ihre gefärbte Seite zu den Kugeln wies. Zur erleichterten Justierung wurde die Probe seitlich mit einer dünnen Aluminiumfolie umwickelt und diese dann entsprechend auf dem Stempel ausgerichtet. Die Anordnung des Stempels und der PEU-Probe im elektromechanischen Prüfstand ist in Fig. 17 schematisch dargestellt. Dabei bezeichnet Bezugszeichen 1 eine einseitig gefärbte PEU-Probe, 2 den konfigurierbaren Prägestempel, Bezugszeichen 4 eine Stahlplatte, Bezugszeichen 5 das Gestänge eines Prüfstandes, in dem mit Hilfe eines elektromechanischen oder hydraulischen Stellgliedes 3 eine Kraft F auf die auf dem Prägestempel angeordnete Probe aufgebracht wird.

[00181] Um die PEU-Probe in Bezug zum Prägestempel zu fixieren, wurde zunächst eine Andruckkraft von 10 N eingestellt und dann das Polymer bei einer Rate von $4.3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ bis auf $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ und somit über die Schmelztemperatur von PBA erhitzt (die bei etwa $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ liegt). Die Temperatur von $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde für eine Dauer von 5 Minuten gehalten und die Probe dann mit einer Geschwindigkeit von 100 N min^{-1} bis zur Maximalkraft $F_{\max}$ belastet. Dabei wurde die Maximalkraft in Abhängigkeit von der gewählten Konfiguration des Prägestempels gewählt. Je Kugel wurde eine Kraft $F_{\max} = 60\text{ N}$ aufgebracht. Für fünf Kugeln beträgt die resultierende Maximalkraft dann $F_{\max} = 300\text{ N}$.

[00182] Um das Polymer in seinem temporären Zustand zu fixieren wird nun die Maximalkraft auch während des anschließenden Abkühlens aufrechterhalten, wobei das Kühlen mit einer Rampe von 5.3 K min^{-1} bis auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und somit bis deutlich unterhalb die Kristallisationstemperatur des PBA erfolgte. Die Kristallisationstemperatur des PBA liegt bei

ca. 0 °C. Nach einer Haltezeit von 5 min bei -20 °C wurde die geprägte PEU Probe mit einer Rate von 500 N min⁻¹ entlastet, dem Prüfstand entnommen und auf Raumtemperatur (23 °C) erwärmt.

[00183] Zur Auslösung des Formgedächtniseffekts, bzw. zur Rückstellung in die nahezu permanente Form, wurde die PEU-Probe erneut auf 80 °C erwärmt und für 5 min bei dieser Temperatur gehalten. Abschließend wurde die Probe wiederum auf Raumtemperatur (23 °C) abgekühlt.

[00184] Vor und nach dem Auslösen des Formgedächtniseffektes wurden Gefrier-Schnitte angefertigt. Dazu wurden jeweils verformte (programmierte) und rückgestellte Proben bei -20°C mit Hilfe eines Mikrotoms (CM1950, Leica) rechtwinklig zur gefärbten Oberfläche und exakt durch den tiefsten Punkt des Prägeeindrucks geschnitten und anschließend im Mikroskop untersucht. Anschließend wurden die Schnitte auf 80 °C erwärmt und für 5 min bei dieser Temperatur gehalten, um die weitestgehend vollständige Rückstellung der Form des Polymers zu erreichen. Nunmehr wurde ein weiteres Mikroskopie-Bild aufgenommen.

[00185] Für die geschilderten Untersuchungen wurde ein Stereomikroskop Wild M5A mit 6-fachem optischen Zoom und ein Programm zur Bildauswertung der Fa. Dietermann und Heuser Solution GmbH (dha) verwendet.

[00186] Die Farbeindringtiefe und die Stahlkugelprägetiefe wurden unter Verwendung der Bildauswertesoftware ImageJ vorgenommen, wobei der dunkelste Punkt an der Oberfläche als Standard gesetzt wurde. So wurde eine Abnahme der Farbintensität bis auf 70% gemessen, der entsprechende Abstand zur Oberfläche wird als Farbstoff-Diffusionstiefe (Eindringtiefe) bezeichnet.

[00187] Unabhängig davon, ob eine oder fünf Stahlkugeln zum Prägen verwendet wurden, hatte das PEU im Ausgangszustand eine Probenhöhe h_0 von 2 mm. Die maximale Prägetiefe ($h_0 - h_t$), wurde entsprechend dem niedrigsten Prägepunkt im temporären Zustand des PEU bestimmt, wie auch der Grad der Rückstellung ($h_r - h_t$) und die maximale Höhe protrusiver Aufwölbungen ($h_b - h_0$) durch Messung im temporären und im rückgestellten Zustand ermittelt wurden. Diese Zusammenhänge sind in Fig. 18 dargestellt.

[00188] Insbesondere zeigt Fig. 18 Ansichten der Querschnitte durch die permanente (a) Form, durch die temporär fixierte Form (b) - d.h. die durch Deformation unkenntlich

gemachte Form des Codes, welche sich durch den jeweiligen Eindruck umgebende Aufwölbungen auszeichnet, und die rückgestellte Form - d.h. die wieder auslesbar gemachte Form des Codes in den PEU Probenstücken.

[00189] Die erhaltenen Mikroskopie-Bilder zeigen, dass eine typische Prägetiefe beispielsweise von etwa 1.5 mm, bereits eine hinreichend deutliche und für die Unkenntlichmachung eines graviertes Codes ausreichende Verformung bewirkt.

[00190] Eine Prägetiefe nahe zur Eindring-Tiefe (1.67 ± 0.05) mm der verwendeten Stahlkugel wurde als Kriterium einer guten Formfixierbarkeit für die gegebene Oberflächenstruktur angenommen. Zur Beurteilung der Rückverformbarkeit des ortsselektiv deformierten FGP wurde der Quotient R_r gemäß nachfolgender Formel 2 bestimmt:

$$R_r = \frac{h_r - h_t}{h_0 - h_t} \cdot 100 \quad (2)$$

[00191] Die mikroskopischen Aufnahmen der Mikrotomschnitte zeigen ebenso, dass die Eindringtiefe des Farbstoffgemischs bei etwa $100 \pm 5 \mu\text{m}$ lag. Dabei variierte der Farbstoffgehalt im Polymer zwischen 0,1 und 0,16 Gew%.

[00192] Fig. 19 zeigt Querschnitte eines wie beschrieben schwarz gefärbten Probestücks, das mit einer einzelnen Stahlkugel im Stempelraster geprägt worden war. Der Eindruck in Fig. 19a zeigt eine Prägetiefe ($h_0 - h_t$) von $1,50 \pm 0,02$ mm, die der Eindringtiefe $1,67 \pm 0,05$ mm der verwendeten Stahlkugel nahekommt. Dementsprechend betrug hier der Formfixierungsquotient 90 ± 3 %.

[00193] Gleichzeitig zur geprägten Vertiefung wurde in deren unmittelbarer Umgebung eine gleichmäßige Materialaufwölbung bewirkt, die eine maximale Höhe von $h_b - h_0 = 0.5$ mm hatte. Derartige Materialaufwölbungen sind auch von anderen FGP wie z.B. styrol-basierten Block-Copolymeren bekannt.

[00194] Die Auslösung des Formgedächtniseffekts führte wie in Fig. 19b gezeigt zum fast vollständigen Verschwinden der beschriebenen Aufwölbungen. Das belegen auch die gemessenen Werte $h_b - h_0 = (0.01 \pm 0.02)$ mm. Zusätzlich bestätigt der ermittelte Quotient R_r von $(79 \pm 2)\%$ die ausreichend gute Rückstellbarkeit dieses Polymers.

[00195] Die Vermessung korrespondierend lokal deformierter Proben, die mit Hilfe von 5

Stahlkugeln verformt wurden, bestätigt die getroffenen Aussagen. Entsprechende Ergebnisse sind in Fig. 20 gezeigt. Auch hier zeigt Fig. 20a das lokal deformierte Muster und Fig. 20b die Probe nach Auslösen des Formgedächtniseffekts. Die Eindrücke hatten hier eine mittlere Prägetiefe von 1.5 mm, einen Formfixierungsquotient von 89 ± 3 % und einen R_r -Wert von (71 ± 2) %.

[00196] Unabhängig vom gewählten zweidimensionalen Code (beispielsweise QR-Code oder DataMatrix Code) kann durch Auslösen des Formgedächtniseffekts die Lesbarkeit des Codes vollständig wiederhergestellt werden. Somit kann die jeweilige maximale Anzahl von Zeichen, umfassend 122 Zeichen für einen QR-Code (version 7) und 112 Zeichen für einen Data Matrix Code (version 12), mit einem entsprechenden Scanner und Decoder, bzw. einem Lesegerät, bzw. einem eine Scan- oder Lesefunktion aufweisenden netzwerkfähigen Endgerät, z.B. einem geeignet konfigurierten Mobiltelefon, gelesen und erforderlichenfalls weiter verarbeitet werden.

[00197] Das ist am praktischen Beispiel in Fig. 21 gezeigt. Die Teilbilder a und b zeigen hier QR-Codes, wobei Teilbild a einen QR-Code der Version 1 und Teilbild b einen QR-Code der Version 7 zeigt. Die Teilbilder c und d zeigen jeweils einen Data Matrix Code, wobei Teilbild c einen Data Matrix Code der Version 4 und Teilbild d einen Data Matrix Code der Version 12 zeigt. Von oben nach unten ist jeweils der Originalzustand (oben), der temporär fixierte, d.h. der programmierte Zustand (Mitte, nach Teilfunktionalisierung mit dem oben beschriebenen 5-Kugel-Stempelwerkzeug) und der rückgestellte Zustand, d.h. der Zustand nach Auslösung des Formgedächtniseffekts (unten) gezeigt.

[00198] Abgesehen davon wurden die wie beschrieben mit einem Code versehenen Probenstücke zunächst mit einer einzelnen Stahlkugel deformiert. Dabei ist festzustellen, dass die exakte Position der Prägung von großer Bedeutung ist. Insbesondere führt die Deformation bereits eines der drei Positionsbestimmungsmuster die jeweils eine Größe von 5,0 mm x 5,0 mm haben zur Unlesbarkeit des gesamten QR-Codes der Version 1, dessen Gesamtfläche $15 \times 15 \text{ mm}^2$ betrug. Damit erweisen sich diese Positionsbestimmungsmarken als besonders empfindlich für Verzerrungen. Im Falle anderer mit nur einer einzelnen Stahlkugel deformierter Areale des Codes blieb der Code stets entzifferbar. Auch im Falle der QR Code der Version 7 mit einer Gesamtfläche von $20 \times 20 \text{ mm}^2$ reichte die Deformation eines der drei Positionsbestimmungsmuster aus, um den Code unlesbar zu machen.

[00199] Im Gegensatz zu den Positionsbestimmungsmarken des QR-Codes umfasst ein Data Matrix Code zwei sogenannten "Such-Linien", die sich bei Codeflächen von $15 \times 15 \text{ mm}^2$ (Version 5) bzw. $18 \times 18 \text{ mm}^2$ (Version 12) durch eine einzelne Stahlkugel mit dem gewählten Durchmesser von 5 mm nur unzureichend unkenntlich machen lassen, als dass die gesamte Lesbarkeit des Codes verloren ginge. So blieben die Data Matrix Codes bei Deformation mit nur einer Stahlkugel unabhängig vom jeweiligen Areal auf der Codefläche stets noch entzifferbar.

[00200] Unter Vernachlässigung der an der Oberseite bewirkten Materialaufwerfungen, betrug der insgesamt deformierte Flächenanteil 5% (QR Code Version 7), 6% (Data Matrix Code Version 12) und 9% (QR Code Version 1 und Data Matrix Code Version 5) und lag jeweils innerhalb des hohen Fehlertoleranz-Bereichs dieser Codes.

[00201] Bei Verwendung eines mit fünf Stahlkugeln besetzten Prägestempels konnten 25% (QR Code der Version 7), 30% (Data Matrix Code der Version 12) und 44% (QR code der Version 1 und Data Matrix Code der Version 5) bezogen auf die gesamte zur Kodierung genutzte Fläche deformiert werden. In allen diesen Fällen überstieg die verzerrte Fläche den Fehlertoleranzbereich des jeweiligen Codes. In der Folge war jeder einzelne Code durch die Deformation unlesbar geworden. Nach Auslösen des Formgedächtniseffekts und dem damit verbundenen Rückstellen des FGP wurde die Maschinen-Lesbarkeit der Codes vollständig wiederhergestellt.

[00202] Weitere Ausführungsformen der Funktionalisierung von einen Code tragenden Polymerartikeln umfassen die Perforierung des FGP-Substrates beim Prägen mit dem frei konfigurierbaren Prägestempel.

[00203] Beispielsweise führte eine Kompressionskraft von mehr als 200 N/Kugel bei einem mit Stahlkugeln bestückten Prägestempel zur Punktierung des Substrates. Wurden beispielsweise über einen mit fünf Stahlkugeln bestückten Prägestempel 1000 N auf eine PEU-Probe aufgebracht, so führte das zur Herausbildung von fünf Löchern gleichen Durchmessers von etwa 1,1 mm in dem Substrat. Die Auslösung des Formgedächtniseffekts durch Heizen auf 80 °C bewirkte ein gleichmäßiges Schrumpfen dieser Löcher auf nur noch 0,4 mm (nicht gezeigt).

[00204] Vorteilhafterweise wird zum Aufbringen einer mechanischen Spannung auf das Formgedächtnispolymere in Verbindung mit der Erwärmung des Formgedächtnispolymers auf

80°C und bis zum Abkühlen auf -20 °C eine Kraft von 60 N / Kugel und 300 N / Kugel aufgewandt. Diese Kraft führt zu keiner Penetration der Codefläche. Ihre Aufrechterhaltung während des Absenkens der Temperatur fixiert die erzeugte mechanische Spannung.

[00205] Zusammenfassend ist festzustellen, dass auf Grund der Vielzahl möglicher Verzerrungen von nur erschwert oder nicht kopierbaren Formen, die eine mittels Rückstellung auf Abruf bereitstehende Information tragen, Formgedächtnispolymere als praktikable Träger kodierter und zusätzlich temporär verborgener oder temporär unlesbar gemachter Information dienen können.

[00206] Mit einem entsprechend angepassten Stempelwerkzeug, umfassend ein regelmäßiges Raster von Aufnahmen für Formkörper auf einer planaren Grundplatte, können - beispielsweise bei Besetzung von 9 möglichen Positionen mit einer einzelnen oder mit bis zu neun gleichartigen Kugeln maximal 511 verschiedene Konfigurationen realisiert werden. Die somit erreichbare Vielfalt an Verformungsmöglichkeiten lässt sich weiter steigern.

[00207] Eine erste Möglichkeit, die erreichbare Vielfalt und damit die Komplexität einer je Prägevorgang erreichbaren Verformung einer Kodierung zu steigern oder mit zusätzlichen Merkmalen zu versehen besteht darin, dass die Zahl der ein Raster bildenden Aufnahmen gesteigert wird.

[00208] Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass ein Raster durch Einfügung und/oder Ersatz einer Aufnahme oder eines Teiles der vorhandenen Aufnahmen durch andersartige Aufnahmen für andersartige Formkörper modifiziert ist.

[00209] Ebenso können die Aufnahmen von zwei oder mehreren verschiedenen Raster ineinander verschachtelt bzw. miteinander überlagert werden.

[00210] Alternativ oder zusätzlich kann eine Modifizierung der Oberfläche eines Formkörpers oder eines Teils der in einem Raster angeordneten Formkörper z.B. Kugeln, Ellipsoiden, Rotationskörpern, abgeflachten Polyedern oder ähnlichen Objekten, oder des zwischen ihnen liegenden Zwischenraumes auf der Trägerplatte des Prägestempels vorgenommen werden.

[00211] Beispielsweise können gleiche oder unterschiedliche Muster in eine einzelne oder in alle Formkörper eingraviert sein. Ebenso kann eine Kugel bzw. ein beliebiger Formkörper

oder können mehrere Kugeln mit Bohrungen gleicher oder unterschiedlicher Durchmesser versehen sein.

[00212] Die resultierenden charakteristischen Oberflächenformen der Formkörper werden als Abdrücke während der Teilfunktionalisierung im Formgedächtnispolymer temporär gespeichert und sind in Abhängigkeit von ihrer jeweiligen Anzahl im deformierten Polymer deutlich zu erkennen. Ebenso kann die Oberflächenstruktur einer oder mehrerer im Prägestempel angeordneter Kugeln, eine jeweilige Strukturtiefe, Rauheit, Form, Größe etc. der eingebrachten Struktur im temporär fixierten Zustand des FGP klar und deutlich sichtbar sein.

[00213] Derartige Strukturen können Terrassierungen oder Höhenunterschiede umfassen, die im Submikrometer-Bereich oder oberhalb davon liegen. Das Vorhandensein derartiger zusätzlicher Feinstrukturen kann als Echtheitsmerkmal des auf einem Formgedächtnispolymer basierenden Informationsträgers dienen.

[00214] Eine weitere Möglichkeit zur Kodierung besteht darin, dass die Form der jeweils beim thermo-mechanischen Programmieren eingebrachten Vertiefungen durch Variation der thermo-mechanischen Parameter (z.B. die maximale Deformationskraft) veränderbar ist.

[00215] Vorteile der Verknüpfung dieser dem Bereich der Software- und Kommunikationstechnologie zuzuordnenden Ausführungsformen mit den vorstehend beschriebenen intelligenten Etiketten auf Basis von Formgedächtnispolymeren liegen auf der Hand: Es werden weitere Sicherheit stiftende Ebenen zugänglich, die die Fälschungssicherheit und damit den Produkt- und Erzeugnis-Schutz der mit intelligenten Etiketten gemäß den beschriebenen Ausführungsformen ausgestatteten Artikel erhöhen.

[00216] Vorstehend beschriebene Verfahren umfassen zumindest abschnittsweise durch Diffusion oder durch Auftrag einer Farbpaste gefärbte Oberflächen von Formgedächtnispolymeren bzw. Artikeln aus solchen, die eine mittels Gravur oder Abformung eingebrachte Information bzw. einen maschinenauslesbaren Code tragen, wobei die Information oder der Code zumindest teilweise durch eine thermo-mechanische Programmierung bzw. Funktionalisierung unkenntlich gemacht werden kann oder unkenntlich gemacht ist.

[00217] Nachfolgend werden zusätzliche Sicherheitsmerkmale für derartiges Codes oder

Markierungen vorgeschlagen, die durch die Verwendung von thermochromen Pigmenten erschlossen werden. Insbesondere wird die Kombination thermochromer Pigmente in FGP-Pasten mit dem Formgedächtnis-Effekt smarter Etiketten zur Erzeugung gefärbter Formgedächtnispolymer-Oberflächen und zur Maskierung der von den Etiketten getragenen Information beschrieben.

[00218] Vor diesem Hintergrund wird die Kombination von thermisch schaltbaren Pigmenten und Formgedächtnispolymeren als zusätzliches Sicherheitsmerkmal zu Zwecken der Echtheitszertifizierung oder zur Erhöhung der Fälschungssicherheit von Artikeln oder Etiketten aus Formgedächtnispolymeren vorgeschlagen.

[00219] Insbesondere wird vorgeschlagen, aus demselben FGP oder einem chemisch mit dem zumindest abschnittsweise gefärbten Formgedächtnispolymer verwandten Polymer eine vorübergehend pastenförmige Masse (Polymerpaste) zu gewinnen und in diese Paste thermochrome Pigmente einzubringen. Eine nach dem Erstarren dieser Paste auf einem Substrat erzeugte Schicht ist dann durchgängig mit dem thermochromen Pigment gefärbt. Sie kann stoffschlüssig mit dem Substrat verbunden sein, insbesondere wenn das zur Herstellung der Paste verwendete Formgedächtnispolymer chemisch identisch mit dem Formgedächtnispolymer ist, das als Substrat dient.

[00220] Der thermisch induzierbare Farbumschlag des thermochromen Pigments erstreckt sich bei einer entsprechenden Erwärmung einer stoffschlüssig auf eine gefärbte und optional thermisch programmierte FGP-Oberfläche aufgebracht und z.B. durch Lösungsmittelaustritt zu einer Schicht verfestigten Paste auf die gesamte, jeweils über die Farbumschlagtemperatur des thermochromen Pigments erhitzte Schicht des thermochrom gefärbten FGP. Die zur Auslösung des Farbumschlags des thermochromen Pigments erforderliche Temperatur kann über die Auswahl des thermochromen Pigments, insbesondere über die Zusammensetzung von Farb- und Hilfsstoffen einer thermochromen Zusammensetzung eingestellt werden.

[00221] Im hier geschilderten Zusammenhang wird unter einem thermochromen Pigment ein Pigment verstanden, das seine Absorptionseigenschaften und/oder seine Reflexionseigenschaften für elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich sichtbaren Lichts und damit seine Farbe in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur ändert. Diese Änderung vollzieht sich typischerweise als Farbumschlag oder Farbwechsel von farbig zu transparent oder umgekehrt bei einer mehr oder weniger diskreten

Farbumschlagstemperatur. Thermochrome Pigmente können in Form von Mikrokapseln vorliegen. Insbesondere kann in den entsprechenden Mikrokapseln ein Farbstoff gemeinsam mit einem als Aktivator bezeichneten Hilfsstoff vorliegen. Das Kapselmaterial ist typischerweise so gewählt, dass ein zum Auflösen des Formgedächtnispolymers verwendetes Lösungsmittel nicht das Material der Kapselhülle angreift. Geeignete Kapseln weisen Größen im Mikrometer-Bereich auf. Mikroverkapselte Pigmente sind beispielsweise beschrieben durch Periyasamy S. und Khanna G. (2008) unter dem Titel „Thermochromic Colors in Textiles“ in Colourage (ISSN 0010-1826), vol. 55(2): 53-62.

[00222] Es wird vorgeschlagen, diesen thermisch schaltbaren Zustand des thermochromen Pigments in einer Formgedächtnispolymerschicht als zusätzliches thermisch schaltbares Sicherheitsmerkmal zu verwenden - entweder in Form einer Modifizierung eines bereits vorliegenden Codes oder zu dessen Maskierung.

[00223] Vor diesem Hintergrund wird ein Herstellungsverfahren einer thermochromen Polymerpaste gemäß Anspruch 65, ein thermochromes Formgedächtnispolymer gemäß Anspruch 69, ein Polymerartikel gemäß Anspruch 74, ein Etikett gemäß Anspruch 82 und ein Verfahren zur Übermittlung von Informationen gemäß Anspruch 85 vorgeschlagen.

[00224] Gemäß einer ersten Ausführungsform wird ein Verfahren zur Herstellung einer thermochromen Polymerpaste vorgeschlagen, das die nachfolgenden Schritte umfasst:

- Auflösen eines Formgedächtnispolymers in einem ersten Lösungsmittel, wobei das Formgedächtnispolymer zunächst in Form eines Granulates, eines Pulvers oder in anderweitig stückiger Form vorliegt und wobei das erste Lösungsmittel so ausgewählt ist, dass das Formgedächtnispolymer vollständig darin gelöst wird;
- Homogenisieren und / oder Rühren einer dabei erhaltenen Mischung;
- Einrühren eines thermochromen Pigments in die Mischung und optionales Einstellen einer vorgegebenen Viskosität der Mischung durch Zusetzen reinen ersten Lösungsmittels und/oder eines zweiten Lösungsmittels.

[00225] Vorteile dieser Ausführungsform ergeben sich aus der je nach beabsichtigter Anwendung einstellbaren Färbung, die thermisch schaltbar ist, der Intensität einer solchen Färbung und der je nach Anwendungsfall angepassten Viskosität, wobei durch die Wahl geeigneter thermochromer Pigmente und Hilfsstoffe auch der Temperaturbereich, bei dem beispielsweise eine Entfärbung der Polymerpaste einsetzt, der beabsichtigten Anwendung angepasst werden kann. Von besonderem Vorteil ist die Einstellbarkeit der Viskosität der

Paste, da das den jeweiligen Zuschnitt für ein anwendungstypisches oder ein bevorzugtes Druckverfahren erlaubt.

[00226] Gemäß einer weiteren Ausführungsform des vorstehend vorgeschlagenen Verfahrens ist das im ersten Lösungsmittel aufgelöste Formgedächtnispolymer chemisch identisch mit dem Formgedächtnispolymer eines Substrates, das zur Beschichtung mit der thermochromen Polymerpaste vorgesehen ist.

[00227] Vorteile ergeben sich daraus, dass beim Auftrag einer derartigen Polymerpaste auf dem Substrat, das in der Paste enthaltene Lösungsmittel vor dem allmählichen Verdunsten ein oberflächliches Quellen und/oder Anlösen des Substrates bewirkt und die dabei auftretende gegenseitige Durchdringung der Polymere des Substrats und der Paste nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zu einem stoffschlüssigen Verbund der nunmehr als Schicht vorliegenden Paste zum Substrat führt.

[00228] Gemäß einer weiteren Ausführungsform des vorgeschlagenen Verfahrens ist das Formgedächtnispolymer ein Poly(ester urethan) und das erste Lösungsmittel ist N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) oder N,N-Dimethylformamid (DMF).

[00229] Vorteile ergeben sich aus der leichten Zugänglichkeit dieser Lösungsmittel und der guten Löslichkeit der bezeichneten FGP in diesen Lösungsmitteln.

[00230] Gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel wird vorgeschlagen, die Viskosität der thermochromen Polymerpaste durch Zusatz von Hilfsstoffen, beispielsweise von Lösungsmitteln so einzustellen, dass sie bei einer gegebenen Betriebstemperatur eines Druckwerks eine optimale Eignung als Druckfarbe erlangt

[00231] Die sich daraus ergebenden Vorteile liegen auf der Hand und betreffen den Erhalt einer thermochromen Druckfarbe, die beispielsweise angepasst ist für das Bedrucken von Artikel aus Formgedächtnispolymeren, für deren offene oder verdeckte Kennzeichnung und/oder für die Kodierung von Echtheitsmerkmalen von Artikeln aus Formgedächtnispolymeren oder für Etiketten aus denselben.

[00232] Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird ein thermochromes Formgedächtnispolymer vorgeschlagen, umfassend ein Formgedächtnispolymer, ausgewählt unter: - Poly(ester urethanen), insbesondere Multiblockcopolymeren aus Polyurethanen mit

Poly(ϵ -caprolacton)-Schaltsegment, - Blockcopolymeren aus Polyethylenterephthalat und Polyethylenoxid, - Polyurethansystemen, deren Hartsegment-bildende Phase aus Methyldiphenyl-diisocyanat (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, Polypentyladenipat 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 aus Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Polytetrahydrofuran oder aus einer Kombination aus 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan und Propylenoxid, oder aus Oligoestern, insbesondere aus Polybutylenadipat, bestehen oder - chemisch quervernetztem, anorganisch-organischem Hybridmaterial, insbesondere einem polyedrisch oligomeren Silsesquioxan (POSS)-Polyurethan Netzwerk und ein thermochromes Pigment, wobei das thermochrome Pigment oder ein thermochromes Pigment enthaltende Mikrokapseln homogen im Formgedächtnispolymer verteilt sind.

[00233] Vorteile dieser Ausführungsform bestehen, beispielsweise, in der auf Grund unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung der Formgedächtnispolymere einstellbaren Schalttemperaturen des Polymers und dem in Kombination mit dem thermochromen Pigment sich ergebenden Versatzes der Entfärbung oder des Farbwechsels des thermochrom gefärbten Teils und seiner Umformung auf Grund des Formgedächtniseffektes.

[00234] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird vorgeschlagen, das Formgedächtnispolymer aus einer gemäß den Absätzen [0061] und [0062] tabellarisch in Tabelle 1 angeführten Zusammensetzungen auszuwählen.

[00235] Demgemäß wird nach einer weiteren Ausführungsform ein thermochrom gemachtes Formgedächtnispolymer vorgeschlagen, wobei eine Farbe des Formgedächtnispolymers oder eine Farbe einer Paste, die das Formgedächtnispolymer enthält, auf Grund eines neben dem Formgedächtnispolymernetzwerk vorliegenden bzw. eines in der FGP-Paste enthaltenen thermochromen Pigments beim Erwärmen verblasst und/oder vollständig verschwindet.

[00236] Vorteile dieser Ausführungsform ergeben sich aus der Möglichkeit einer thermisch induzierbaren drastischen Verringerung eines Farbkontrastes, der die maschinelle Auslesbarkeit eines Codes verhindern oder einschränken kann.

[00237] Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird ein thermochromes Formgedächtnispolymer vorgeschlagen, dessen Farbe einen Farbumschlag von einer ersten Farbe nach Durchsichtig bei einer Temperatur von 43 °C zeigt. Dabei kann das FGP als Feststoff oder als Paste vorliegen.

[00238] Vorteile dieser Ausführungsform ergeben sich aus der leichten Erreichbarkeit des bezeichneten Farbumschlags, beispielsweise durch Tauchen in warmes Wasser.

[00239] Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird ein Formgedächtnispolymer vorgeschlagen, wobei das Formgedächtnispolymer zumindest abschnittsweise schichtweise aufgebaut ist und wobei zueinander benachbarte Schichten unterschiedliche thermochrome Pigmente oder unterschiedliche Mikrokapseln umfassen, die sich durch darin enthaltene thermochrome Pigmente unterscheiden.

[00240] Vorteile dieser Ausführungsform bestehen in der Möglichkeit, sich unterschiedlich entfärbende oder bei unterschiedlichen Temperaturen einen Farbwechsel aufweisende Mehrschichtsysteme aufbauen zu können. In Kombination mit einer geeigneten Gravur, kann so eine quasi zweiseitige Information bereitgestellt oder verdeckt kodiert werden. Während eine erstes Druckbild bzw. Struktur einer ersten Schicht des thermochrom gefärbten Formgedächtnispolymers eine erste Information bereitstellt, wird beim Einsetzen des zweiten Farbumschlags der in der zweiten gravierten oder gravierten und bedruckten Schicht enthaltenen Information (Code) diese Information ergänzt und/oder modifiziert.

[00241] Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird ein Polymerartikel umfassend ein zumindest abschnittsweise gefärbtes und schichtweise aufgebautes Formgedächtnispolymer vorgeschlagen, wobei der Polymerartikel zumindest eine Schicht des thermochromen Formgedächtnispolymers und zumindest eine Schicht eines Formgedächtnispolymers umfasst, das zusätzlich oder unabhängig davon mit einem weiteren Farbstoff gefärbt ist. Dieser Farbstoff ist ausgewählt 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 -henylbenzyliden]-

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)-methylium-hydrochlorid oder Bis(4-dimethylaminophenyl)-(4-anilino-1-naphthyl)-methylium-hydrochlorid.

[00242] Vorteile dieser Ausführungsform bestehen in der erreichbaren Farbvielfalt des einen permanent färbenden Farbstoff enthaltenden Formgedächtnispolymers.

[00243] Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird ein Polymerartikel vorgeschlagen, umfassend ein zumindest abschnittsweise gefärbtes und zumindest zwei Schichten aufweisendes Formgedächtnispolymer, umfassend zumindest eine Schicht eines thermochromen Formgedächtnispolymers und ein Formgedächtnispolymer, das mit einem Farbstoff gefärbt ist, der ausgewählt ist unter einem Triarylmethanfarbstoff oder einem Hemicyaninfarbstoff.

[00244] Vorteile dieser Ausführungsform bestehen, beispielsweise, in der erreichbaren Vielfalt sich ergebender Farbwechsel, sowie in der Möglichkeit, die in eine permanent gefärbte Schicht eingravierte Information bei Raumtemperatur oder bei einer Temperatur unterhalb des Farbumschlagpunktes des thermochromen Pigments unkenntlich zu machen oder völlig zu maskieren.

[00245] Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird ein Polymerartikel vorgeschlagen, wobei der Farbstoff ein Triarylmethanfarbstoff ist und der Polymerartikel beim Erwärmen von einer ersten Temperatur unterhalb von 25 °C, vorzugsweise bei einer Temperatur kleiner oder gleich 23 °C, auf eine zweite Temperatur oberhalb 40 °C, vorzugsweise oberhalb 43 °C, einen Farbumschlag von einer ersten Farbe in eine zweite Farbe zeigt.

[00246] Prinzipiell lassen sich dabei zwei Fälle unterscheiden: A) der Permanentfarbstoff liegt in der Oberfläche des Substrats vor und B) der Permanentfarbstoff liegt - wie in den Figuren 37 und 38 gezeigt - zusammen mit dem thermochromen Pigment in dem Film vor, der sich aus der Paste bildet. Typische Vorteile dieser und davon abgeleiteter Ausführungsformen bestehen in der Möglichkeit eines Kontrastes zwischen erster Farbe des Polymerartikels und zweiter Farbe des Polymerartikels, wobei der Übergang der ersten zur zweiten Farbe des Polymerartikels durch die Temperatur der Umgebung oder auch durch die Temperatur einer Flüssigkeit ausgelöst wird, die in einem Behälter aus einem derartigen Polymer enthalten ist oder die mit einem derartigen Polymerartikel in Kontakt kommt.

[00247] Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird ein dementsprechender Polymerartikel vorgeschlagen, bei dem die erste Farbe Blau und die zweite Farbe Grün ist, oder wobei die erste Farbe Lila und die zweite Farbe Blau ist.

[00248] Vorteile dieser Ausführungsform ergeben sich aus der guten visuellen Unterscheidbarkeit der genannten unterschiedlichen Farbtöne.

[00249] Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird ein Polymerartikel vorgeschlagen, wobei der Farbstoff ein Hemicyaninfarbstoff ist und der Polymerartikel beim Erwärmen von einer ersten Temperatur unterhalb von 25°C, vorzugsweise bei einer Temperatur kleiner oder gleich 23 °C, auf eine zweite Temperatur oberhalb 40 °C, vorzugsweise oberhalb 43 °C, einen Farbumschlag von einer ersten Farbe in eine zweite Farbe zeigt.

[00250] Die Vorteile dieser Ausführungsform decken sich mit den vorstehend genannten.

[00251] Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird ein Polymerartikel vorgeschlagen, wobei die erste Farbe Violett und die zweite Farbe Rot ist.

[00252] Auch hier bestehen mögliche Vorteile dieser Ausführungsform, beispielsweise, in einer erleichterten Wahrnehmbarkeit dieses Farbübergangs.

[00253] Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird ein Polymerartikel vorgeschlagen, der weiterhin eine Gravur in zumindest einer Schicht des zumindest abschnittsweise gefärbten und schichtweise aufgebauten Formgedächtnispolymers aufweist.

[00254] Vorteile dieser Ausführungsform bestehen beispielsweise darin, dass die von der Gravur der zumindest einen Schicht vermittelte Information im Zusammenwirken mit der jeweiligen Zustandsabhängigen Farbe des eingeschlossenen thermochromen Pigments ein zusätzliches Merkmal erlangt. Dieses Merkmal kann als Echtheitskriterium zusätzlich zum unabhängig davon vorliegenden Informationsgehalt der Gravur ausgelesen werden oder jene temporär verdecken.

[00255] Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird ein solcher Polymerartikel vorgeschlagen, wobei die Gravur von einer geschlossenen Schicht eines thermochromen Formgedächtnispolymers bedeckt ist.

[00256] Vorteile dieser Ausführungsform bestehen darin, dass die Bedeckung unterhalb

der Entfärbung des thermochromen Pigments beispielsweise zur Kaschierung oder zur Maskierung eines Codes (QR- oder Matrix Data Code) dienen kann.

[00257] Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird ein Etikett vorgeschlagen, das ein Formgedächtnispolymer mit einer lasergravierten und permanent gefärbten Oberfläche umfasst, wobei das Etikett mit einer Schicht aus einer durch Zusatz entsprechender Pigmente thermochrom gemachten Formgedächtnispolymerpaste, zumindest abschnittsweise oder vollständig überzogen ist.

[00258] Vorteile dieser Ausführungsform wurden bereits vorstehend angedeutet. Durch die bezeichnete Kombination lassen sich vom Etikett getragene Informationen unkenntlich machen und/oder verbergen. Vorteilhafterweise kann durch die Kombination eines Programmierungsschrittes (rückstellbare thermo-mechanische Verformung des Etiketts) und der erreichten Maskierung unterhalb des Farbumschlagsbereichs des thermochromen Pigments ein vollständiges Verbergen des Etiketts erzielt werden. Der zuvor eingenommene Betrachter eines solchen Etiketts wird das Etikett nicht als solches erkennen und dementsprechend die von ihm getragene Information nicht lesen, und umso weniger kopieren oder fälschen können. Derartige Kombinationen können Vorteile für die Verhinderung von Produktpiraterie bieten.

[00259] Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird ein Etikett vorgeschlagen, wobei die Farbe des thermochromen Pigments einen in das Formgedächtnispolymer eingebrachten Code oder Schriftzug zumindest abschnittsweise oder vollständig überdeckt und dessen Lesbarkeit unterbindet.

[00260] Vorteile dieser Ausführungsform wurden vorstehend bereits besprochen. Insbesondere kann durch eine geeignete Anordnung ein Sicherheitsmerkmal verborgen werden, und ihm kann die Anmutung eines Dekorelementes verliehen werden.

[00261] Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird ein Etikett mit einem Schriftzug oder einem Code vorgeschlagen, wobei ein Farbumschlag des thermochromen Pigments die Lesbarkeit des Codes oder Schriftzuges unterhalb von 43 °C ermöglicht.

[00262] Vorteile dieser Ausführungsform können sich beispielsweise für Reklame- und Werbezwecke ergeben. Vorteile für andere Anwendungsszenarien wurden bereits besprochen.

[00263] Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird ein Verfahren zur Übermittlung von Informationen mit Hilfe eines Artikels, der ein Formgedächtnispolymer aufweist vorgeschlagen, wobei das Verfahren für eine ausgewählte Temperatur bzw. für einen ausgewählten Temperaturbereich und/oder für einen vorbestimmten Temperaturwechsel ein Registrieren oder Auslesen einer Kombination der Merkmale Farbe, Farbwechsel, Form und/oder Formwechsel gemeinsam mit oder vor dem Auslesen eines im Formgedächtnispolymer integrierten grafischen Elementes umfasst, das einen Code gemäß einem vorgegebenen Codesystem repräsentiert.

[00264] Mögliche Vorteile dieser Ausführungsform auf dem Gebiet des Produktschutzes ergeben sich daraus, dass gemäß dem vorgeschlagenen Verfahren mehrstufige Sicherheitsmerkmale bereitgestellt werden können. Andere Vorteile betreffen die Werbung und das Marketing. Weitere Vorteile können sich für spezifische Kennzeichnungen oder Warnhinweise im Bereich Arbeitsschutz ergeben oder den Bereich Unterhaltung, Schmuck- und Scherzartikel betreffen.

[00265] Die beschriebenen Ausführungsformen können miteinander kombiniert und verknüpft werden.

[00266] Gemäß einem konkreten Ausführungsbeispiel wurde aus dem Formgedächtnispolymer Poly(ester urethan) Desmopan DP 2795A SMP mit einer Schaltertemperatur nahe 40 °C eine Polymerpaste hergestellt, die beispielsweise auf Platten, Filme etc. aus dem Substrat Desmopan DP 2795A SMP aufgetragen werden kann.

[00267] Beispielhaft sind Polymerpasten in den Fig. 22 gezeigt: Hier wurden 5 g Desmopan DP 2795A SMP werden in 15 ml *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP, linkes Bild) oder 15 ml *N,N*-Dimethyl-formamid (DMF, rechtes Bild) gelöst. Fig. 23 zeigt eine frisch als dünner Film auf eine plattenförmige Probe von DP 2795A SMP aufgetragene Polymerpaste vor dem Trocknen.

[00268] Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels bildet die auf dem Substrat aufgetragene Paste einen chemisch zum Substrat weitestgehend identischen Film aus Poly(ester urethan) Desmopan DP 2795A SMP, der sich irreversibel mit dem Substrat verbindet (vgl. Fig. 24). Der gebildete FGP-Film ist völlig transparent. Vorteilhafterweise kann die Zusammensetzung der Polymerpaste so gestaltet werden, dass darin thermochrome Pigmente enthalten sind, deren Farbumschlagsbereich beispielsweise bei etwa 43 °C liegt.

[00269] Die Verarbeitbarkeit der Pasten wird dadurch nicht eingeschränkt. Fig. 25 zeigt Formgedächtnispolymerpasten mit jeweils 1 g thermochromes Pigment (blau, schwarz oder rot), die mit jeweils 5 g Desmopan DP 2795A SMP und 15 ml NMP (entsprechend 23,3 Gew% Polymer und 4,7 Gew% Pigment) angerührt wurden. Fig. 26 zeigt die gute Benetzbarkeit der erhaltenen Paste. Die Größe der Mikrokapseln, in denen sich das jeweilige thermochrome Pigment zusammen mit einem weiteren Lösungsmittel befand, lag bei weniger als 10 Mikrometern, die Dichte des verwendeten Pigments betrug 0.26 g/cm^3 , Bezugsquelle der Mikrokapseln ist z.B. die Sintal Chemie GmbH, Deutschland.

[00270] Fig. 27 zeigt als dünne Filme auf ein DP 2795A SMP-Substrat aufgetragene Formgedächtnispolymerpasten mit thermochromen Pigmenten in unterschiedlichen Farben (gelöst in NMP oder DMF). Fig. 28 belegt, dass auch Farbmischungen möglich sind. Hier ist die Farbe Violett als Gemisch aus roten und blauen thermochromen Pigmenten gezeigt.

[00271] Die Zusammensetzung der aufgetragenen Formgedächtnispolymerpaste war: 1 g thermochromes Pigment (blau, schwarz, rot oder Gemisch aus blau und rot), 5 g Desmopan DP 2795A SMP und 15 ml NMP (entsprechend 23,3 Gew% Polymer und 4,7 Gew% Pigment) oder alternativ dazu 15 ml DMF (entsprechend 24,7 Gew% Polymer und 4,9 Gew% Pigment).

[00272] Diese Pigmente bleiben auch nach dem Trocknen im Polymerfilm zurück, so dass dieser dann einen charakteristischen, thermisch induzierbaren Farbumschlag aufweist.

[00273] Beispielhaft ist der thermisch erzielte Farbumschlag eines thermochromen Polymerpigmentfilms von Blau nach Durchsichtig nach dem Einfärben der Oberfläche einer Platte aus DP 2795A SMP in Fig. 29 und 30 gezeigt. Infolge der Erwärmung im Heißluftstrahl wird die beschichtete, milchige Platte aus DP 2795A SMP oberhalb der Farbumschlagtemperatur von 43 °C sichtbar (Fig. 30). Die Zusammensetzung der aufgetragenen Formgedächtnispolymerpaste war hier: 1 g thermochromes Pigment (blau, schwarz, rot oder blau + rot), 5 g Desmopan DP 2795A SMP und 15 ml NMP (entsprechend 23,3 Gew% Polymer und 4,7 Gew% Pigment).

[00274] In einem Folgeschritt kann das so ausgebildete Zweischichtsystem mit einem Lasergravier- und Schneidsystem nachbehandelt werden. Dabei kann man die thermochrome Pigmente-tragende Polymerschicht, die beispielsweise eine schwarze, blaue, rote, grüne, lila oder andere Färbung aufweist in Teilen abtragen. Beispielsweise kann eine Markierung,

entsprechend eines vorstehend beschriebenen Codes oder ein Symbol oder einen Schriftzug eingraviert werden. Die derart gravierten Strukturen weisen bei einer Temperatur von 23 °C somit einen ausreichend hohen Farbkontrast (milchig-weiß) zwischen den nicht gelaserten und den gelaserten Abschnitten auf. Dieser Farbkontrast reicht aus, um beispielsweise einen quick response (QR) oder Data Matrix Code (wie in den Fign. 31 und 32 gezeigt) mit einem Scan- und Decodiergerät, beispielsweise dem oben erwähnten SAMSUNG Smartphone, fehlerfrei auszulesen. In den Figuren ist die maschinelle Auslesbarkeit durch ein Häkchen (✓) gekennzeichnet. Mangelnde Lesbarkeit oder Unlesbarkeit ist in den Figuren durch ein Kreuz (✗) gekennzeichnet.

[00275] Beispielsweise kann ein so hergestelltes Etikett in der Folge thermo-mechanisch funktionalisiert bzw. programmiert werden wie das weiter oben im Detail beschrieben ist, ohne dass sich dabei die aus der Polymerpaste geformte Schicht von dem Substrat löst. Der dabei deformierte Code ist aufgrund seiner Verformung bzw. der Verformung des Etiketts nicht mehr mit einem Scan- und Decodiergerät auslesbar. Die Form des Etiketts lässt sich in diesem Zustand beispielsweise bei 23 °C stabilisieren. In dieser Form verbleibt das Etikett so lange, bis der Formgedächtniseffekt durch Erwärmen ausgelöst wird. Beim thermischen Schalten laufen die Formänderung und der Farbumschlag des farbbestimmenden Pigments (z.B. von der Farbe Schwarz/Blau/Rot/Grün/Lila etc. nach Farblos) nahezu parallel ab. Die wärmeinduzierte Entfärbung der bei 23 °C farbgebenden Schicht ist reversibel. Das bedeutet, dass nach dem thermischen Schalten beim erneuten Abkühlen auf 23 °C das Auslesen eines Codes, z. B. eines QR Codes, erneut ermöglicht wird.

[00276] Gemäß der bisher geschilderten Verwendung von "Permanent-Farbstoffen" wie Triarylmethanfarbstoffen, beispielsweise Bis(4-dimethylaminophenyl)-(4-anilino-1-naphthyl)-methylium-hydrochlorid (Victoria Blue B), [4,4,4-(Diethylamino)benzhydrylenicyclohexa-2,5-dien-1-ylidene]diethylammonium hydrogensulphat (Basic Green 1) oder Hemicyaninfarbstoffen, beispielsweise 3H-Carbazolium,342-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-ylidene)ethyliden]-9-ethylchlorid (Basic Red 28), die in oberflächennahe Formgedächtnispolymer-Schichten über Diffusion eingebracht werden können, für die weiter oben beschriebene smarte Etiketten-Technologie, ist der jeweilige Code (z.B. ein QR-Code) auch im funktionalisierten, d.h. verzerrten Zustand als solcher zu erkennen. Der Farbstoff wirkt hier nicht als Temperaturindikator. Entsprechende Versuchsergebnisse sind im Aufsatz „Switchable

Information Carriers based on Shape Memory Polymer” der Autoren T. Pretsch, M. Ecker, M. Schildhauer und M. Maskos (2012) in J. Mater. Chem. 22 (16), 7757-7766 beschrieben.

[00277] Im Zuge der Weiterentwicklung dieser Technologie durch den hier beschriebenen Einsatz von thermochromen Pigmenten wurde die Färbepaste, umfassend ein gelöstes Formgedächtnispolymer und zumindest ein thermochromes Pigment, auch auf smarte Etiketten aufgetragen, die in ihrer Oberfläche einen "Permanent-Farbstoff" enthalten und einen zuvor über Lasergravur eingebrachten Code tragen. Im Ergebnis dieser zusätzlich aufgetragenen, ein thermochromes Pigment enthaltenden Schicht kann der Code sowohl in der permanenten als auch in der funktionalisierten (d.h. in der programmierten) Form kaschiert werden. Das ist in den Fign. 33 und 34 gezeigt. Insbesondere gelingt die Kaschierung dann besonders gut, wenn die Farbe des thermochromen Pigments mit der Permanentfarbe des Etiketts übereinstimmt. Beispielsweise können Farbstoffe auf Basis von Triarylmethanfarbstoffen oder Hemicyaninfarbstoffen als Permanent-Farben verwendet werden. Die erzielbare Schichtdicke kann über die Konzentration des Polymers in Lösung und die Vorgehensweise beim Auftragen der Paste zwischen 20 und 200 µm eingestellt werden.

[00278] Ebenso ist ein abschnittsweises Färben einer FGP-Oberfläche oder eines smarten Etiketts mit ein und derselben pigment-haltigen Polymerpaste oder verschiedenen pigment-haltigen Polymerpasten auf Basis von Desmopan DP 2795A SMP unter Variation oder Kombination verschiedener thermochromer Pigmente möglich, so dass eine Reihe von Farbumschlägen an verschiedenen Stellen der Polymeroberfläche erfolgen kann, was der Echtheitszertifizierung dienlich sein kann.

[00279] Auch können Multi-Layer-Systeme mit mindestens zwei verschiedenen Polymerpasten mit thermochromen Pigmenten und gegebenenfalls Zwischenlagen einer pigment-freien Polymerpaste auf Desmopan DP 2795A SMP oder auf einem anderen der weiter oben benannten Formgedächtnispolymere aufgebracht werden. Ein derartiger Mehrlagen-Aufbau ermöglicht unterschiedliche Farbeffekte beim späteren Erwärmen - je nachdem, wie weit die Wärme die Schichten durchdringt.

[00280] Weitere Variationsmöglichkeiten ergeben sich aus der Änderung der Farbumschlagstemperatur durch Variation der thermochromen Pigmente in der Polymerpaste oder durch die Kombination unterschiedlicher thermochromer Farbstoffe mit unterschiedlichen Farbumschlagstemperaturen. Dadurch können aufeinanderfolgende

Entfärbungen von mit thermochromen Pigmenten beladenen Schichten erzielt werden.

[00281] Ein weiterer vorteilhafter Ansatz besteht darin, temperatursensitive Schriftzüge in Polymeroberflächen einzubringen, deren Farbumschläge als Echtheitscharakteristikum eines Etiketts gedeutet werden können. Das ist beispielhaft in den Fign. 35 und 36 gezeigt. Dies lässt sich durch Bedrucken, Stempeln etc. des Substrats realisieren. Beispielsweise kann ein Substrat aus Desmopan DP 2795A SMP mit einer thermochromen Färbepaste auf Basis von Desmopan DP 2795A SMP unter Einsatz von Schablonen bedruckt werden, beispielsweise im Siebdruckverfahren oder mittels Schablonendruck (Engl.- stencil printing).

[00282] Die Mischung thermochromer Pigmente mit Triarylmethanfarbstoffen in Formgedächtnispolymerpasten und den daraus herstellbaren Filmen ermöglicht einen ganz besonders innovativen Schutz. Auf diese Weise können - wie in den Fign. 37 und 38 gezeigt - reversible Farbumschläge zwischen unterschiedlichen Farben, beispielsweise den Farben Blau und Grün, erreicht werden. Insbesondere zeigen die Figuren 37 und 38 den temperaturinduzierten Farbumschlag für ein Farbstoffsystem, umfassend blaues thermochromes Pigment zusammen mit [4-[4-(Diethylamino) benzhydrylene]cyclohexa-2,5-dien-1-ylidene]diethylammonium hydrogen sulphat (Basic Green 1). In einem weiteren System, umfassend rotes thermochromes Pigment zusammen mit Bis(4-dimethylaminophenyl)-(4-anilino-1-naphthyl)-methylium-hydrochlorid (Victoria Blue B), konnten Farbumschläge von der Farbe Violett zu Blau bei $T > 43\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht werden.

[00283] Gemäß einer weiteren konkreten Ausführungsform kann an Stelle eines Triarylmethanfarbstoffs ein Hemicyaninfarbstoff (z.B. 3-[(1,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)ethyliden]-9-ethyl-3H-carbazoliumchlorid, bzw. Basic Red 28) verwendet und mit einem blauen thermochromen Pigment kombiniert werden. Auf diese Weise wurde bei einer Umgebungstemperatur $T > 43\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein Farbumschlag des gefärbten Substrates von Lila nach Rot erreicht.

[00284] Diese drei Ansätze stellen insofern eine besondere Weiterentwicklung dar, weil beim Erwärmen thermochromer Pigmente allein der thermosensitive Farbumschlag stets von einer Farbe A (schwarz/blau/rot/grün/lila etc.) nach Farblos vollzogen wird. Ein reversibler, temperaturabhängiger Wechsel zwischen zwei verschiedenen Farben konnte unserer Kenntnis nach zuvor noch nicht in einer Formgedächtnispolymeroberfläche erzielt werden.

[00285] Die Verwendung der vorgeschlagenen thermochromen FGP-Pasten auf permanent

gefärbtem FGP-Substrat oder die Verwendung von FGP-Pasten, die neben einem thermochromen Pigment auch eine permanent temperaturstabile Farbe enthalten oder die Kombination verschiedener thermochromer Pigmente in FGP-Pasten mit temperaturstabilen Farbstoffen ermöglicht somit komplexe und für die jeweilige Zusammensetzung charakteristische temperaturabhängige Farbwechsel eines Polymerartikels.

[00286] Wir schlagen vor, derartige komplexe temperaturabhängige Farbwechsel als weiteres Echtheitsmerkmal smarterer Etiketten einzusetzen.

[00287] Ein weiterer, wichtiger Punkt ist, dass eine Formgedächtnispolymer-Oberfläche auch mit einem Code, z. B. einem QR Code, aus Formgedächtnispolymer-Paste mit darin enthaltenen thermochromen Pigmenten direkt bedruckt werden kann. Alternativ dazu besteht auf diese Weise die Möglichkeit, Firmenlogos, Symbole, etc. mit thermochromen Eigenschaften permanent an einer Formgedächtnispolymer-Oberfläche zu verankern, d.h. die lokale Markierung mit dem Substrat bzw. dem Polymerartikel stoffschlüssig und somit dauerhaft zu verbinden.

[00288] Vorteilhafterweise führt selbst die ggf. recht harsche Deformation beim Funktionalisieren (Programmieren) der so modifizierten Etiketten nicht zum Ablösen der aufgetragenen thermochrom pigmentierten Polymerschicht. Somit kann die bei Auslösung des Formgedächtniseffekts entsprechend programmierter Etiketten erzielte spezifische Formänderung unter geeigneten Bedingungen der Temperaturführung von spezifischen Farbänderungen bzw. Farbfolgen des Etiketts oder von Abschnitten seiner Oberfläche begleitet werden, ohne dass die Integrität eines Etiketts verloren geht.

[00289] Somit wird ein Verfahren zur Übermittlung von Informationen mit Hilfe eines Artikels vorgeschlagen, der ein Formgedächtnispolymer aufweist, wobei das Verfahren für eine bestimmte Temperatur bzw. für einen bestimmten Temperaturbereich und/oder für einen vorbestimmten Temperaturwechsel ein Registrieren oder Auslesen einer Kombination der Merkmale Farbe, Farbwechsel, Form und/oder Formwechsel gemeinsam mit dem Auslesen eines im Formgedächtnispolymer integrierten grafischen Elementes umfasst, das einen Code gemäß einem vorgegebenen Codesystem repräsentiert.

[00290] Weiterhin wird ein Informationsträger insbesondere ein Etikett vorgeschlagen, umfassend ein Formgedächtnispolymer, das zumindest abschnittsweise mit einem Permanentfarbstoff und/oder mit einem thermochromen Pigment gefärbt ist, und eine Gravur

aufweist, die ein grafisches Element oder eine Anordnung grafischer Elemente umfasst, und wobei die Anordnung grafischer Elemente eine maschinell auslesbare Zeichenkette ist oder maschinell ausgelesen, eine Zeichenkette ergibt oder als Schriftzug oder Symbol erkennbar und verständlich ist.

[00291] Besondere Vorteile ergeben sich daraus, dass in Form der sich ergebenden komplexen Merkmalskombinationen eine höhere Hürde für potentielle Produktfälschungen geschaffen wird, um die Fälschung von FGP-Etiketten oder die Kopie der beschriebenen Technologie smarter Etiketten vorzubeugen. Speziell das Sichtbarmachen identifizierbarer (auslesbarer) grafischer Zeichen oder Zeichenketten durch das Auslösen des thermochromen Übergangs infolge einer Materialerwärmung ermöglicht nun auch, smarte Etiketten herzustellen, bei denen man den Code bei Raumtemperatur nicht als solchen erkennen, folglich nicht identifizieren und daher auch nicht fälschen kann.

[00292] Gemäß einer Ausführungsform wird ein Verfahren zur Kennzeichnung eines Artikels umfassend ein Formgedächtnispolymer (FGP) mit einem visuell und/oder maschinell lesbaren grafischen Element auf der Oberfläche des Artikels bereitgestellt. Dabei wird zunächst in die Oberfläche des Artikels ein Oberflächenrelief beispielsweise in Form eines QR-Codes eingebracht. Dies kann beispielsweise mittels eines Lasers erfolgen. In einem weiteren Prozess werden dann die bearbeiteten Oberflächenbereiche gefärbt. Erfolgte die Bearbeitung mittels eines Lasers und wurde das Material des Artikels in den gelaserten Bereichen abgetragen, so werden die Bereiche, in denen das Material des Artikels abgetragen wurde, gefärbt. Zum Färben kann eine Farbstofflösung, die einen organischen Farbstoff und ein organisches Lösungsmittel enthält, verwendet werden, wie weiter oben ausführlich beschrieben. Das Färben kann auch mit einer Färbepaste erfolgen, die als wesentliche Bestandteile ein Lösungsmittel, das FGP in gelöster Form und ein thermochromes Pigment entweder ausschließlich oder im Gemisch mit einem weiteren Farbstoff enthält

[00293] Der Artikel ist typischerweise, jedoch nicht notwendigerweise, ungefärbt, beispielsweise transparent. Insbesondere durch die Laserbehandlung wird in den gelaserten Bereichen das Material des Artikels abgetragen und dessen Oberfläche dort aufgeraut und intransparent. Gemäß einer Ausführungsform genügt es, wenn die Oberfläche in den zu färbenden Bereichen aufgeraut wird, ohne dass ein merklicher Abtrag erfolgt. Derart aufgeraute Bereiche färben sich stärker als nicht aufgeraute Bereiche. Außerdem kann nach dem Auftragen der Farbstofflösung diese von den nicht aufgerauten und erhabenen Bereichen

entfernt werden, beispielsweise durch Wischen. In den abgetragenen und vertieften Bereichen verbleibt dagegen die Farbstofflösung und wirkt dort auf das Material des Artikels ein und färbt dieses.

[00294] Sofern lediglich die Oberfläche in den zu färbenden Bereichen aufgeraut wurde, wird die Farbstofflösung ganzflächig aufgetragen und wirkt auf die gesamte Oberfläche ein. Da die aufgerauten Oberflächenbereiche sich deutlich stärker färben als die nicht aufgerauten Bereiche, kann durch Begrenzen der Einwirkzeit oder einem nachfolgenden Reinigungsschritt sichergestellt werden, dass die nicht aufgerauten Bereiche ungefärbt bleiben.

[00295] Die thermo-mechanische Programmierung des Artikels erfolgt typischerweise nach der Färbung der abgetragenen Bereiche. Es ist jedoch auch möglich, die thermo-mechanische Programmierung nach dem Einbringen des Oberflächenreliefs, d.h. beispielsweise nach der Laserbehandlung, aber vor dem Färben durchzuführen.

[00296] Figuren 39A bis 39E sowie 40A und 40B zeigen konkrete Ausführungsbeispiele. In die Oberfläche 101 einer 2 mm dicken Platte 100 aus PMMA (Plexiglas) lässt sich mit einem CO₂-Laser 120 ein QR Code einbringen. PMMA ist hier das FGP-Material des Artikels. Der Laserstrahl 122 des Lasers 120 wird hierzu auf die Bereiche der Oberfläche 101 des Artikels 100 gerichtet, in denen Material abgetragen und/oder nur aufgeraut werden soll. Dabei verdampft das PMMA an der Oberfläche 101, woraufhin die laserstrukturierten Bereiche 110 einen weißen Farbton annehmen und so einen Kontrast zu den nicht-gelaserten, durchsichtigen PMMA-Bereichen aufweisen.

[00297] Die Bewegung des Laserstrahls 122 über die Oberfläche 101 des Artikels 100 erfolgt typischerweise durch eine geeignete optische Strahlführung oder durch Bewegen des Artikels 101 relativ zum Laserstrahl 122. Beides kann durch einen Computer angesteuert werden, wobei im Computer eine Vorlagemaske für das zu formende Oberflächenrelief/Muster abgespeichert ist. Durch Schwarz-Weiß-Inversion der Vorgabemaske kann auch ein Vertauschen von den zu lasernden Bereichen mit den nicht zu lasernden Bereichen erfolgen.

[00298] Auf hellem Untergrund ist der Kontrast zwischen den lasergravierten und nicht-lasergravierten Bereichen oftmals nicht ausreichend hoch, um den Code mit einem Scan- und Decodiergerät wie einem Smartphone direkt auslesen zu können. Jedoch ist ein Auslesen des QR Codes vor dunklem Hintergrund ohne weiteres möglich, wie in Figur 40A zu erkennen

ist, die ein experimentelles Ergebnis zeigt. Um nun auch das Auslesen auf hellem Hintergrund nach einer Laserstrukturierung zu ermöglichen, kann man insbesondere die laservorbehandelten Oberflächenbereiche 110 einfärben. Dies ist beispielhaft mit einer Färbelösung 120 geschehen (siehe Fig. 39C), die bereits weiter oben zum Einfärben von FGP-Oberflächen verwendet wurde, beispielsweise mittels einer Victoria Blue B-basierten Farbstofflösung. Weitere mögliche Färbelösungen mit Triaryl- oder Hemicyaninfarbstoffen sind weiter oben zum Einfärben von FGP-Oberflächen aufgeführt.

[00299] Zum Färben kann die Farbstofflösung 120 aufgebracht und beispielsweise von den unbehandelten und erhabenen Bereichen wieder entfernt werden, sodass die Farbstofflösung 120 nur in den Vertiefungen der laserbehandelten Oberflächenbereiche 110 verbleibt. Die ist in Fig. 39C gezeigt. Nach einer gewissen Einwirkzeit wird die Farbstofflösung 120 entfernt und die Oberfläche 101, sofern erforderlich, gereinigt und getrocknet. Die Vertiefungen der laserbehandelten Oberflächenbereiche 110, insbesondere deren Böden, sind nun eingefärbt, wie in Fig. 39D angedeutet.

[00300] Darüber hinaus ist es prinzipiell auch möglich, die gelaserten Oberflächenbereiche 110 zusätzlich oder alternativ mit mindestens einem thermochromen Pigment auszurüsten oder einem Gemisch aus mindestens einem thermochromen Pigment und einem weiteren Farbstoff, so dass hier später charakteristische Farbumschläge beim Erwärmen eines Artikels (Tags) erfolgen. Diese können entweder von einer ersten, raumtemperaturstabilen Farbe nach Farblos (für den Fall, dass thermochrome Pigmente nicht mit anderen Farbstoffen „kombiniert“ werden) oder alternativ dazu von einer ersten, raumtemperaturstabilen Farbe in eine zweite Farbe bei erhöhter Temperatur erfolgen (was die Kombination mit einem weiteren Farbstoff voraussetzt). Dabei kann man das gewünschte Farbverhalten prinzipiell durch zwei Ansätze erreichen.

[00301] **Ansatz 1:** Die thermochromen Pigmente werden in einem Diffusionsprozess aus einer Farbstofflösung, welcher der CO₂-Laserstrukturierung nachfolgt, in die FGP (PMMA)-Oberfläche 101 eingebracht. Der für den Proof-of-Concept durchgeführte Färbeprozess bestand aus den Einzelschritten:

1. Reinigung der Oberfläche mit einem fusselfreien Tuch;
2. Auftragen der Färbelösung;

3. Einwirken der Färbelösung (ca. 30 s); und

4. Entfernen der Färbelösung aus den nicht-gelaserten Bereichen durch Abwischen mit einem feuchten Tuch.

[00302] Ein konkretes Ergebnis der vorstehen beschriebenen Herangehensweise ist in Fig. 40B gezeigt.

[00303] **Ansatz 2:** Das Färben der FGP (PMMA)-Oberfläche mit einer Färbepaste, die als wesentliche Bestandteile ein Lösungsmittel, das FGP (PMMA) in gelöster Form und das thermochrome Pigment entweder ausschließlich oder im Gemisch mit einem weiteren Farbstoff enthält. Die Zunahme der Gesamtdicke des Tags infolge des Behandeln der FGP (PMMA)-Oberfläche mit der Färbepaste kann das spätere Entfernen der Färbepaste aus den nicht-gelaserten Bereichen erfordern (bzw. in Teilen eben auch aus den Bereichen, die die gelaserten Bereiche überdecken), wobei dies im Falle von PMMA unter Einsatz von Lösungsmitteln wie Alkoholen, Aceton oder Benzol erfolgen kann. Alternativ kann das Entfernen der Farbpaste für alle FGPs auf mechanisch abrasivem Wege erfolgen. Ggf. kann dies auch mittels Laserablation erfolgen. Im Ergebnis entsteht in jedem Fall ein Tag mit einem bei etwa 23 °C mit einem Smartphone aus hellem Untergrund lesbaren QR Code, der neben temperaturabhängigem Farbverhalten eine ausgeprägte Formgedächtnisfunktionalität aufweist.

[00304] Nachfolgend kann der so mit einem eingefärbten Oberflächenprofil versehene Artikel 100 einer thermo-mechanische Programmierung unterworfen werden, wie in Fig. 39E angedeutet. Alternativ ist es möglich, den Artikel 100 nach erfolgtem Einbringen des Oberflächenprofils thermo-mechanisch zu programmieren und erst danach die laserstrukturierten Bereiche 110 einzufärben.

[00305] Anstelle des Färbens nach Fig. 39C und 39D mittels der Farbstofflösung kann das Färben auch durch Auftragen einer Farbpaste 130 auf eine mittels Laser strukturierte Oberfläche erfolgen, wie Fig. 44A und 44B zeigen. Die Farbpaste 130 bedeckt dabei den FGP-Artikel 100 vollständig. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels der Farbpaste 130 wird die getrocknete Farbpaste 130 dann beispielsweise mechanisch zurückgeschliffen oder chemisch zurückgeätzt, beispielsweise bis auf die Oberfläche 101 oder sogar etwas weiter, sodass eine angeschliffene Oberfläche 101' entsteht, wie in Fig. 44B gezeigt. Die Vertiefungen der abgetragenen Oberflächenbereiche 110 bleiben hier mit der Farbpaste 130

gefüllt.

[00306] Die Farbpaste 130 kann auch nur soweit aufgetragen werden, dass sie die Vertiefungen der gelaserten Bereiche 110 verfüllt, ohne die nicht gelaserten Bereiche zu bedecken. Dies ist in Fig. 43 gezeigt. Auch auf diese Weise lässt sich ein ausreichender Kontrast erzielen.

[00307] Fig. 41A bis 41C zeigen weitere konkrete Beispiele gemäß einer Ausführungsform, bei der zwar ein Oberflächenprofil in einen Artikel aus einem FGP mittels Laserbehandlung eingebracht wurde, jedoch keine Färbung erfolgte.

[00308] Fig. 41A zeigt die permanente Form des mit einem QR Code versehenen FGP-Materials aus Plexiglas (PMMA). Der QR-Code ist mit einem Smartphone vor dunklem Hintergrund auslesbar. Die hellen Bereiche stellen hier die laserbehandelten Bereiche dar.

[00309] Fig. 41B zeigt die temporär fixierte Form, d.h. nach einer thermo-mechanischen Programmierung. Der QR Code ist nun nicht mehr mit einem Smartphone auslesbar. Zur thermo-mechanischen Programmierung der temporären Form wurde das FGP-Material auf 200 °C erwärmt, mit einer Kraft von etwa 50 N verstreckt und unter konstant gehaltenem Klemmabstand auf 23 °C abgekühlt.

[00310] Fig. 41C zeigt die zurückgestellte Form des FGP-Materials. Der QR Code ist nun wieder vor dunklem Hintergrund mit einem Smartphone auslesbar.

[00311] Fig. 42A bis 42C zeigen weitere konkrete Beispiele gemäß einer Ausführungsform, bei der zwar ein Oberflächenprofil in einen Artikel aus einem FGP mittels Laserbehandlung eingebracht wurde, jedoch keine Färbung erfolgte.

[00312] Fig. 42A zeigt die Ausgangsform wie in Fig. 41A.

[00313] Fig. 42B zeigt die temporär fixierte Form, d.h. nach einer thermo-mechanischen Programmierung. Der QR Code ist nun nicht mehr mit einem Smartphone auslesbar. Zur thermo-mechanischen Programmierung der temporären Form wurde das FGP-Material auf 200 °C erwärmt, mit einer Kraft von etwa 50 N zusammengedrückt und unter konstant gehaltener Form auf 23 °C abgekühlt.

[00314] Fig. 42C zeigt die zurückgestellte Form des FGP-Materials. Der QR Code ist nun

wieder vor dunklem Hintergrund mit einem Smartphone auslesbar.

[00315] 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.

Ansprüche

1. 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 mit einer Farbstofflösung, die einen organischen Farbstoff und ein organisches Lösungsmittel enthält,
 - Reinigen und Trocknen der Oberfläche des Artikels;
 - Gravieren durch zumindest teilweises Abtragen der Oberfläche des Artikels.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, 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.
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, wobei die thermo-mechanische Formgebung des Formgedächtnispolymers bei einer Temperatur oberhalb der Übergangstemperatur (T_{trans}) gefolgt von einer Temperaturniedrigung unter die Formfixierungstemperatur (T_{fix}) umfasst.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Schritt Gravieren chemisch durch Ätzen, mechanisch durch Materialabtrag und/oder unter Verwendung eines Lasers erfolgt.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, wobei der Laser ausgewählt ist unter einem CO₂-Laser oder einem Excimer-Laser.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, 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.

7. 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.
8. Färbeverfahren nach Anspruch 7, wobei das Vorbehandeln die Einwirkung eines Quellmittels auf die Oberfläche des Polymerartikels umfasst.
9. Färbeverfahren nach Anspruch 8, wobei die Einwirkung des Quellmittels 1 bis 60 Sekunden andauert und durch Entfernen des Quellmittels von der Oberfläche des Polymerartikels beendet wird.
10. Färbeverfahren nach Anspruch 8 oder 9, wobei das Quellmittel ausgewählt ist unter: Aceton, Dichlormethan, und N,N-Dimethylformamid.
11. Färbeverfahren gemäß einem der Ansprüche 7 bis 10, wobei ausschließlich eine oberflächennahe Schicht des Formgedächtnispolymers gefärbt wird.
12. Färbeverfahren nach Anspruch 11, wobei die oberflächennahe Schicht eine Stärke im Bereich von 25 bis 250 μm , insbesondere im Bereich von 75 bis 125 μm hat.
13. Färbeverfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 12, weiterhin umfassend
 - ein Reinigungsverfahren, das dem Vorbehandeln vorausgeht.
14. Färbeverfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 13, wobei das Färben mittels Stempel, Walze, Rolle, Tauchbeschichtung, Rotationsbeschichtung und/oder Sprühbeschichtung erfolgt.

15. Farbstofflösung zum Färben der Oberfläche eines Artikels umfassend ein Formgedächtnispolymer in eine vorgegebene Farbe, wobei die Farbstofflösung umfasst:
- zumindest einen organischen Farbstoff, der in einer Lösungsmittelzusammensetzung gelöst vorliegt, wobei die Lösungsmittelzusammensetzung Ethanol und Milchsäureethylester oder Ethanol, Milchsäureethylester und Aceton umfasst, und/oder
 - Nanopartikel und/oder Farbpigmente, die in einer Lösung vorliegen, und/oder
 - ein organischer Farbstoff, der in einem Lösungsmittel vorliegt.
16. Farbstofflösung gemäß Anspruch 15, 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)-methylium-hydrochlorid, oder
 - Bis(4-dimethylaminophenyl)-(4-ethylamino-1-naphthyl)-methylium-hydrochlorid ist.
17. Farbstofflösung gemäß Anspruch 15, 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.
18. Farbstofflösung gemäß Anspruch 15, 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.
19. Farbstofflösung gemäß Anspruch 15, wobei die vorgegebene Farbe blau ist,

die Lösungsmittelzusammensetzung Ethanol, Milchsäureethylester und Aceton enthält, und der Farbstoff

Bis(4-dimethylaminophenyl)-(4-anilino-1-naphthyl)-methylium-hydrochlorid oder Bis(4-dimethylaminophenyl)-(4-ethylamino-1-naphthyl)-methylium-hydrochlorid ist.

20. Farbstofflösung gemäß Anspruch 15, 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.
21. Farbstofflösung gemäß Anspruch 15, 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)-methylium-hydrochlorid;
 - Bis(4-dimethylaminophenyl)-(4-anilino-1-naphthyl)-methylium-hydrochlorid.
22. 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, Polypentyladenipat 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.

23. Verwendung eines Farbstoffs gemäß Anspruch 22, wobei der Farbstoff ausgewählt ist unter :
- (4-((4-(Dimethylamino)phenyl)(4- toluidino-1-naphtyl)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)-methylium-hydrochlorid;
 - Bis(4-dimethylaminophenyl)-(4-anilino-1-naphthyl)-methylium-hydrochlorid
24. 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.
25. Artikel gemäß Anspruch 24, wobei die visuelle und/oder maschinelle Lesbarkeit der Kennzeichnung durch eine thermo-mechanische Formgebung des Formgedächtnispolymers schaltbar ist.
26. Artikel gemäß Anspruch 24 oder 25, 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.

27. Artikel gemäß einem der Ansprüche 24 bis 26, wobei das Formgedächtnispolymer ausgewählt ist unter epoxid-basierten Polymeren mit Formgedächtnis.
28. Artikel gemäß einem der Ansprüche 24 bis 27, wobei das Formgedächtnispolymer ausgewählt ist unter Blockcopolymeren aus Polystyrol und Poly(1,4-butadien).
29. Artikel gemäß einem der Ansprüche 24 bis 28, 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 Methyldiphenyldiisocyanat (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, Polypentilenadipat oder Polyhexylenadipat besteht, Materialien mit einer Hartsegment-bildenden Phase aus TDI, MDI, Diisocyanaten, die insbesondere aus MDI oder Hexamethyldiisocyanat in carbodiimid-modifizierter Form und aus Kettenverlängerern, insbesondere Ethylenglycol, Bis(2-hydroxyethylphenylhydrochinon 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.
30. Artikel gemäß einem der Ansprüche 24 bis 29, wobei das Formgedächtnispolymer ausgewählt ist unter: Blockcopolymeren, insbesondere segregiertem Poly(ester urethan), insbesondere Verbindungen die aus dem Hartsegment-bildenden Block Methylenbis(4-phenylisocyanat) (MDI) oder Toluol-2,4-diisocyanat (TDI) und einem Diol, insbesondere 1,4-Butandiol, oder einem Diamin und dem Weichsegment Polyethylenadipat, Polypropylenadipat, Polybutylenadipat, Polypentilenadipat oder Polyhexylenadipat aufgebaut sind.
31. Artikel gemäß einem der Ansprüche 24 bis 30, wobei das Formgedächtnispolymer ein chemisch quervernetztes, anorganisch-organisches Hybridmaterial, insbesondere ein

Polyedrisch Oligomeres Silsesquioxan (POSS)-Polyurethan Netzwerk ist.

32. Artikel gemäß einem der Ansprüche 24 bis 30, wobei das Formgedächtnispolymer Komposite 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"-Bixanthylden, 10,10'-Bianthrnyliden oder Bis-diethylammonium-tetrachlorocuprat(II).
33. Verfahren zum Färben einer Oberfläche eines Formgedächtnispolymers (FGP), umfassend:
- Bereitstellen eines Polymerartikels, der ein Formgedächtnispolymer umfasst;
 - Auftragen einer Paste, die wenigstens ein Pigment, beispielsweise in Form von Pigmentpartikeln oder Nanopartikeln, enthält, auf zumindest einen Abschnitt einer Oberfläche des Formgedächtnispolymers zur Bildung einer Farbschicht auf dem Formgedächtnispolymer; und
 - Trocknen der Farbschicht.
34. Verfahren nach Anspruch 33, wobei die Paste neben dem wenigstens einen Pigment ein Lösungsmittel und ein in dem Lösungsmittel gelöstes Polymer enthält.
35. Verfahren nach Anspruch 34, wobei zur Herstellung der Paste zunächst das Polymer in dem Lösungsmittel zur Bildung einer Polymerlösung gelöst und anschließend das wenigstens eine Pigment mit der Polymerlösung vermengt wird.
36. Verfahren nach Anspruch 34 oder 35, wobei das Polymer ein Formgedächtnispolymer ist, das insbesondere aus demselben Polymer wie das Formgedächtnispolymer des Polymerartikels besteht.
37. Verfahren nach einem der Ansprüche 33 bis 36, wobei zwei, drei oder mehrere Farbschichten aus der gleichen oder aus unterschiedlichen Pasten aufgetragen werden, wobei die Pasten dasselbe oder unterschiedliche Pigmente enthalten können, und wobei jeweils zwischen dem Auftragen der einzelnen Farbschichten eine vollständige

oder teilweise Trocknung erfolgen kann.

38. Verfahren nach einem der Ansprüche 33 bis 37, wobei das oder die Pigmente ein thermochromes Pigment oder thermochrome Pigmente und/oder Nanopartikel sind.
39. Verfahren nach einem der Ansprüche 33 bis 38, weiterhin umfassend:
 - Abtragen eines Teils der Farbschicht oder Farbschichten, insbesondere bis zur ungefärbten Oberfläche des Formgedächtnispolymers, zur Bildung eines grafischen Elements auf der Oberseite des Polymerartikels.
40. Verfahren zum Färben einer Oberfläche eines Polymerartikels, umfassend:
 - Bereitstellen eines Polymerartikels, der ein Formgedächtnispolymer (FGP) umfasst; und
 - Färben zumindest eines Abschnitts einer Oberfläche des Formgedächtnispolymers mit einer Farbstofflösung, die einen organischen Farbstoff und ein organisches Lösungsmittel enthält, und/oder durch Einbringen von Nanopartikeln mittels Diffusion zur Bildung einer Farbschicht an der Oberfläche des Formgedächtnispolymers.
41. Verfahren nach Anspruch 40, weiterhin umfassend:
 - Abtragen eines Teils der Farbschicht, insbesondere bis zur ungefärbten Oberfläche des Formgedächtnispolymers, zur Bildung eines grafischen Elements auf der Oberseite des Polymerartikels.
42. Verfahren nach einem der Ansprüche 39 oder 41, weiterhin umfassend:
 - Behandeln des Polymerartikels, beispielsweise Durchführen einer thermomechanischen Behandlung, zur Verformung des grafischen Elements.
43. Verfahren zur Herstellung eines grafischen Elements auf einer Oberfläche eines Polymerartikels, der ein Formgedächtnispolymer (FGP) umfasst, umfassend:
 - Bereitstellen des Polymerartikels mit einer oder mehreren gefärbten Schichten auf oder in zumindest einem Abschnitt einer Oberfläche des

Formgedächtnispolymers;

- Abtragen eines Teils der gefärbten Schicht oder der gefärbten Schichten, insbesondere bis zur ungefärbten Oberfläche des Formgedächtnispolymers, zur Bildung eines grafischen Elements auf der Oberseite des Polymerartikels.
44. Verfahren nach Anspruch 43, wobei die gefärbte Schicht oder die gefärbten Schichten nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 bis 14 und/oder nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 33 bis 38 oder 40 gebildet wird.
45. Verfahren zur Übermittlung von Information, umfassend:
- Bereitstellen eines Polymerartikels, der ein Formgedächtnispolymer (FGP) umfasst, in dem ein grafisches Element integriert ist, das einen Code gemäß einem vorgegebenen Codesystem repräsentiert;
 - Durchführen einer beispielsweise thermo-mechanischen Behandlung des Polymerartikels, durch die das grafische Element so weit verändert wird, dass die Auslesbarkeit des Codes außerhalb der zulässigen Fehlertoleranz des Codesystems liegt;
 - Übersenden des Polymerartikels an einen Empfänger.
46. Verfahren nach Anspruch 45, weiterhin umfassend:
- Auslösen des Formgedächtniseffekts zur Wiederherstellung des grafischen Elements; und
 - Auslesen des im grafischen Element gespeicherten Codes und Abgleich der durch diesen Code repräsentierten Information mit einer Datenquelle, wobei die so gewonnene Information genutzt werden kann, um einen Zugang zu einem zutrittsregulierten Bereich zu ermöglichen, wobei es sich bei dem zutrittsregulierten Bereich um einen physischen Bereich, wie beispielsweise ein Gebäude, oder um einen Datenbereich handeln kann.
47. Verfahren nach Anspruch 45, weiterhin umfassend:
- Anbringen des Polymerartikels an einem zu versendenden Artikel oder an einer

Verpackung, wobei der Code eine Information bezüglich des Artikels oder der Verpackung repräsentiert;

- wobei durch Auslösen des Formgedächtniseffekts die Auslesbarkeit des Codes wiederhergestellt wird und die wieder hergestellte Auslesbarkeit als ein Maß für den Nachweis der Echtheit des übersendeten Artikels oder der Verpackung herangezogen werden kann.

48. Verfahren nach Anspruch 47, weiterhin umfassend:

- Erzeugen einer Dateninformation, welche das veränderte grafische Element repräsentiert;
- Übermitteln der Dateninformation an den Empfänger, so dass der Empfänger das veränderte grafische Element mit der übermittelten Dateninformation vergleichen kann.

49. Verfahren zum Nachweis der Echtheit eines Artikels, umfassend:

- Anbringen eines Polymerartikels, der ein Formgedächtnispolymer (FGP) umfasst, an einem zu versendenden Artikel oder an einer Verpackung, wobei der Polymerartikel zum Dokumentieren der Echtheit des Artikels oder der Verpackung dient, und wobei der Polymerartikel ein grafisches Element umfasst, das mittels einer beispielsweise thermo-mechanischen Behandlung soweit verändert wurde, dass die Auslesbarkeit eines durch das grafische Element repräsentierten Codes eines vorgegeben Codesystems außerhalb der zulässigen Fehlertoleranz des Codesystems liegt;
- Erzeugen einer Dateninformation, welche das veränderte grafische Element repräsentiert;
- Übermitteln der Dateninformation an einen Empfänger;
- Übermitteln des Artikels und/oder der Verpackung zusammen mit dem angebrachten Polymerartikel an den Empfänger, so dass der Empfänger das veränderte grafische Element mit der übermittelten Dateninformation vergleichen kann.

50. Verfahren nach Anspruch 49, wobei die Dateninformation auf einem anderen Weg als der Artikel oder die Verpackung zum Empfänger geschickt werden.
51. Verfahren zur Herstellung einer Schicht aus Formgedächtnispolymer mit einem Oberflächenprofil, umfassend:
- Bereitstellen einer Lösung, welche zumindest ein Lösungsmittel, ein im Lösungsmittel gelöstes Formgedächtnispolymer und einen Farbstoff und/oder ein Pigment und/oder Nanopartikel enthält;
 - Füllen einer Gießform mit der Lösung;
 - Verdampfen des Lösungsmittels, so dass ein fester Polymerartikel entsteht; und
 - Bilden eines Oberflächenprofils auf wenigstens einer Seite des Polymerartikels durch teilweises Abtragen eines Teils des Materials des Polymerartikels.
52. Verfahren zur Herstellung einer Schicht aus Formgedächtnispolymer mit einem Oberflächenprofil, umfassend:
- Bereitstellen einer Lösung, welche zumindest ein Lösungsmittel, ein im Lösungsmittel gelöstes Formgedächtnispolymer und einen Farbstoff und/oder ein Pigment und/oder Nanopartikel enthält;
 - Füllen einer Gießform mit der Lösung, wobei die Gießform ein negatives Oberflächenrelief eines gewünschten Oberflächenprofils aufweist;
 - Verdampfen des Lösungsmittels, so dass ein fester Polymerartikel mit dem Oberflächenprofil entsteht.
53. Verfahren der thermo-mechanischen Behandlung eines Polymerartikels, die eine auf dem Polymerartikel gespeicherte visuell und/oder maschinell lesbare Information unlesbar macht, umfassend:
- Bereitstellen eines Polymerartikels, umfassend eine zumindest teilweise gefärbte Oberfläche eines Formgedächtnispolymers, die ein grafisches Element aufweist, das visuell und/oder maschinell lesbar ist, oder das einen Code gemäß einem vorgegebenen Codesystem repräsentiert;

- Bereitstellen eines Prägestempels;
 - Herstellen eines mechanischen Kontakts des Prägestempels und der Oberfläche des Polymerartikels, sodass die Oberfläche des Polymerartikels zumindest abschnittsweise deformiert wird;
 - Anheben der Temperatur des Polymerartikels auf eine Temperatur, die oberhalb einer Übergangstemperatur (T_{trans}) des Formgedächtnispolymers liegt;
 - Aufbringen einer mechanischen Spannung auf den Polymerartikel über den Prägestempel;
 - Absenken der Temperatur des Polymerartikels auf eine Temperatur unterhalb einer Formfixierungstemperatur (T_{fix}) des Polymerartikels unter Aufrechterhalten des Kontakts;
 - Trennen von Prägestempel und Polymerartikel.
54. Verfahren nach Anspruch 53, wobei die Oberfläche des Polymerartikels eine nach einem der Ansprüche 1-8 oder 33-38 gefärbte Oberfläche ist, die nach einem der Ansprüche 1, 4, 5, 39 oder 41 zumindest abschnittsweise abgetragen oder nach Anspruch 52 mit einer Gießform abgeformt ist.
55. Verfahren nach Anspruch 53 oder 54, weiterhin umfassend Deformieren, Unkenntlichmachen oder Verbergen einer rückseitig zur Oberfläche angeordneten Gravur oder Struktur.
56. Rekonfigurierbarer Prägestempel, umfassend:
- eine im Wesentlichen planare Grundplatte, die zumindest einseitig eine Aufnahme für einen Formkörper aufweist, und
 - zumindest einen an die Größe und an die Form der Aufnahme zumindest teilweise angepassten Formkörper, sodass der in der Aufnahme aufgenommene Formkörper mit der Aufnahme in einem im Wesentlichen passgenauen Kontakt steht und teilweise über die Grundplatte hinausragt.
57. Rekonfigurierbarer Prägestempel nach Anspruch 56, wobei eine Grundplatte

verschiedene Aufnahmen für verschiedene Formkörper umfasst, weiterhin umfassend verschiedene Formkörper, die an jeweils eine Aufnahme zumindest teilweise angepasst sind.

58. Rekonfigurierbarer Prägestempel nach Anspruch 56 oder 57, wobei zumindest ein Formkörper eine Oberfläche aufweist, die zumindest abschnittsweise eine Feinstruktur umfasst, sodass zumindest einzelne zueinander benachbarte Struktur-Elemente dieses Formkörpers eine Rauheit, Tiefe oder Höhe aufweisen, die sich um $0,1\text{ }\mu\text{m}$, bevorzugt um $0,5\text{ }\mu\text{m}$, insbesondere mindestens um $1\text{ }\mu\text{m}$ voneinander unterscheiden.
59. Rekonfigurierbarer Prägestempel nach Anspruch 58, wobei die Feinstruktur ausgewählt ist unter: abgeformten oder geätzten, gravierten oder anderweitig durch Materialabtrag eingebrachten Buchstaben, Zahlen, Zeichen oder Symbolen; benachbarten Abschnitten mit unterschiedlicher Rauheit im sub- μm oder im μm -Bereich; benachbarten Abschnitten mit unterschiedlicher Körnung, Punktierung, Streifung, Strichelung, Bänderung, Schraffur, Musterung oder Skulpturierung im μm - oder im mm-Bereich.
60. Rekonfigurierbarer Prägestempel nach Anspruch 58 oder 59, wobei die Feinstruktur von einer durchgängigen Bohrung oder mehreren durchgängigen Bohrungen gleichen oder unterschiedlichen Durchmessers vorgegeben ist.
61. Rekonfigurierbarer Prägestempel nach einem der Ansprüche 56-60, wobei eine Anzahl n Aufnahmen vorzugsweise in Form eines Rasters angeordnet ist, und die n Aufnahmen mit einer Anzahl k Formkörpern besetzt sind, wobei $1 \leq k \leq n$, vorzugsweise $1 \leq k \leq n/2$ ist.
62. Rekonfigurierbarer Prägestempel nach einem der Ansprüche 56-61, wobei der Formkörper ausgewählt ist unter einem Polyeder oder einem Rotationskörper, insbesondere einem Ellipsoid, einer Kugel, oder einem Torus.
63. Rekonfigurierbarer Prägestempel nach Anspruch 62, wobei eine Tiefe der Aufnahme einem Radius des Rotationskörpers oder der Kugel entspricht.
64. Etikett mit voneinander unabhängigen Sicherheitsmerkmalen zur gesteigerten Fälschungssicherheit des Etiketts, umfassend:

- ein flächiges Gebilde umfassend ein Formgedächtnispolymer,
- eine zumindest auf einer Seite des flächigen Gebildes vorhandene Codefläche, umfassend zumindest ein grafisches Element, das ausgewählt ist unter:
einer abgeformten Struktur; einer durch Ätzen, Ablieren oder spanabhebendes Bearbeiten erzeugten Struktur; oder einer aufgedruckten Struktur;

wobei das grafische Element allein oder in Kombination mit anderen grafischen Elementen einen dynamischen Code, typischerweise einen dynamischen QR-Code repräsentiert, der in einem temporären Zustand des Formgedächtnispolymers, der einem verschlüsselten Zustand des Codes entspricht, ganzheitlich oder teilweise verformt und somit unlesbar ist, und der in einem permanenten und rückgestellten Zustand des Formgedächtnispolymers, der einem entschlüsselten Zustand des Codes entspricht, mit einem entsprechend angepassten netzwerkfähigen Endgerät erfasst bzw. gescannt werden kann und eine Datenübertragung vom netzwerkfähigen Endgerät zu einem Daten-Server herstellt; wobei der Datenserver vom netzwerkfähigen Endgerät übertragene Daten speichert und ein Entschlüsseln des Codes registriert.

65. Verfahren zur Herstellung einer thermochromen Polymerpaste, umfassend:
- Auflösen eines Formgedächtnispolymers in einem ersten Lösungsmittel, wobei das erste Lösungsmittel so ausgewählt ist, dass das Formgedächtnispolymer vollständig darin gelöst wird und das Formgedächtnispolymer in Form eines Granulates, eines Pulvers oder in anderweitig stückiger Form vorliegt;
 - Homogenisieren und / oder Rühren einer dabei erhaltenen Mischung;
 - Einrühren eines thermochromen Pigments in die Mischung und optionales Einstellen einer vorgegebenen Viskosität der Mischung durch Zusetzen reinen ersten Lösungsmittels und/oder eines zweiten Lösungsmittels.
66. Verfahren nach Anspruch 65, wobei das im ersten Lösungsmittel aufgelöste Formgedächtnispolymer chemisch identisch mit dem Formgedächtnispolymer eines Substrates ist, das zur Beschichtung mit der thermochromen Polymerpaste vorgesehen ist.

67. Verfahren nach Anspruch 65 oder 66, wobei das Formgedächtnispolymer ein Poly(ester urethan) ist und das erste Lösungsmittel *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) oder *N,N*-dimethyl formamid (DMF) ist.
68. Verfahren nach Anspruch 65 bis 67, wobei die Viskosität der thermochromen Polymerpaste unter Zusatz eines Lösungsmittels gemäß Anspruch 67 auf eine durch ein Druckverfahren oder ein Druckwerk vorbestimmte Viskosität einer Druckfarbe eingestellt wird.
69. Thermochromes Formgedächtnispolymer, umfassend ein Formgedächtnispolymer, ausgewählt unter:
- Poly(ester urethanen), insbesondere Multiblockcopolymeren aus Polyurethanen mit Poly(ϵ -caprolacton)-Schaltsegment,
 - Blockcopolymeren aus Polyethylenterephthalat und Polyethylenoxid,
 - Polyurethansystemen, deren Hartsegment-bildende Phase aus Methylendiphenyl-diisocyanat (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, Polypentylenadipat oder Polyhexylenadipat besteht,
 - Materialien mit einer Hartsegment-bildenden Phase aus TDI, MDI, Diisocyanaten, die insbesondere aus MDI oder Hexamethyldiisocyanat 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 aus Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Polytetrahydrofuran oder aus einer Kombination aus 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan und Propylenoxid, oder aus Oligoestern, insbesondere aus Polybutylenadipat, bestehen oder
 - chemisch quervernetztem, anorganisch-organischem Hybridmaterial, insbesondere einem polyedrisch oligomeren Silsesquioxan (POSS)-Polyurethan Netzwerk
- und ein thermochromes Pigment, wobei das thermochrome Pigment oder ein

thermochromes Pigment enthaltende Mikrokapseln homogen im Formgedächtnispolymer verteilt sind.

70. Thermochromes Formgedächtnispolymer nach Anspruch 69, wobei das Formgedächtnispolymer ausgewählt ist unter: Blockcopolymeren, insbesondere segregiertem Poly(ester urethan), insbesondere Verbindungen, die aus dem Hartsegment-bildenden Block Methylenbis(4-phenylisocyanat) (MDI) oder Toluol-2,4-diisocyanat (TDI) und einem Diol, insbesondere 1,4-Butandiol, oder einem Diamin und dem Weichsegment Polyethylenadipat, Polypropylenadipat, Polybutylenadipat, Polypentyladenipat oder Polyhexylenadipat aufgebaut sind.
71. Thermochromes Formgedächtnispolymer nach Anspruch 69 oder 70, wobei eine Farbe des Formgedächtnispolymers oder einer das Formgedächtnispolymer aufweisenden Paste beim Erwärmen verblasst und/oder vollständig verschwindet.
72. Thermochromes Formgedächtnispolymer nach einem der Ansprüche 69 bis 71, wobei die Farbe des Formgedächtnispolymers oder der das Formgedächtnispolymer aufweisenden Paste einen Farbumschlag von einer ersten Farbe nach Durchsichtig bei einer Temperatur von 43 °C zeigt.
73. Thermochromes Formgedächtnispolymer nach Anspruch 69 oder 70, wobei das Formgedächtnispolymer zumindest abschnittsweise schichtweise aufgebaut ist und wobei zueinander benachbarte Schichten unterschiedliche thermochrome Pigmente oder unterschiedliche Mikrokapseln umfassen, die sich durch darin enthaltene thermochrome Pigmente unterscheiden.
74. Polymerartikel, umfassend ein zumindest abschnittsweise gefärbtes und schichtweise aufgebautes Formgedächtnispolymer, umfassend zumindest eine Schicht eines thermochromen Formgedächtnispolymers gemäß Anspruch 69 oder 70 und zumindest eine Schicht des Formgedächtnispolymers, das mit einem Farbstoff gefärbt ist, der ausgewählt ist unter:
 - (4-((4-(Dimethylamino)phenyl)(4-toluidino-1-naphtyl)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-

- dienyliidenammonium hydrogensulfat,
- 5-Amino-9-(diethylamino) benzo[a]phenoxazin-7-ium,
 - 3,7-Bis(dimethylamino)-phenothiaziniumchlorid,
 - Bis(4-dimethylaminophenyl)-(4-ethylamino-1-naphthyl)-methylium-hydrochlorid,
 - Bis(4-dimethylaminophenyl)-(4-anilino-1-naphthyl)-methylium-hydrochlorid.
75. Polymerartikel, umfassend ein zumindest abschnittsweise gefärbtes und zumindest zwei Schichten aufweisendes Formgedächtnispolymer, umfassend zumindest eine Schicht eines thermochromen Formgedächtnispolymers gemäß Anspruch 69 oder 70 und ein Formgedächtnispolymer, das mit einem Triarylmethanfarbstoff oder einem Hemicyaninfarbstoff gefärbt ist.
76. Polymerartikel, gemäß Anspruch 75, wobei der Farbstoff ein Triarylmethanfarbstoff ist und der Polymerartikel beim Erwärmen von einer ersten Temperatur unterhalb von 25 °C, vorzugsweise bei einer Temperatur kleiner oder gleich 23 °C, auf eine zweite Temperatur oberhalb 40 °C, vorzugsweise oberhalb 43 °C, einen Farbumschlag von einer ersten Farbe in eine zweite Farbe zeigt.
77. Polymerartikel, gemäß Anspruch 76, wobei die erste Farbe Blau und die zweite Farbe Grün ist, oder wobei die erste Farbe Lila und die zweite Farbe Blau ist.
78. Polymerartikel, gemäß Anspruch 75, wobei der Farbstoff ein Hemicyaninfarbstoff ist und der Polymerartikel beim Erwärmen von einer ersten Temperatur unterhalb von 25°C, vorzugsweise bei einer Temperatur kleiner oder gleich 23 °C, auf eine zweite Temperatur oberhalb 40 °C, vorzugsweise oberhalb 43 °C, einen Farbumschlag von einer ersten Farbe in eine zweite Farbe zeigt.
79. Polymerartikel, gemäß Anspruch 78, wobei die erste Farbe Violett und die zweite Farbe Rot ist.
80. Polymerartikel nach einem der Ansprüche 74 bis 79, weiterhin umfassend eine Gravur in zumindest einer Schicht des zumindest abschnittsweise gefärbten und schichtweise aufgebauten Formgedächtnispolymers.

81. Polymerartikel nach Anspruch 80, wobei die Gravur von einer geschlossenen Schicht eines thermochromen Formgedächtnispolymers bedeckt ist.
82. Etikett, umfassend ein Formgedächtnispolymer mit einer lasergravierten und permanent gefärbten Oberfläche, das mit einer Schicht aus Formgedächtnispolymerpaste, umfassend ein thermochromes Pigment, zumindest abschnittsweise oder vollständig überzogen ist.
83. Etikett gemäß Anspruch 82, wobei eine Farbe des thermochromen Pigments einen in das Formgedächtnispolymer eingebrachten Code oder Schriftzug zumindest abschnittsweise oder vollständig überdeckt und dessen Lesbarkeit unterbindet.
84. Etikett gemäß Anspruch 82, wobei ein Farbumschlag des thermochromen Pigments die Lesbarkeit des Codes oder Schriftzuges oberhalb von 43 °C ermöglicht.
85. Verfahren zur Übermittlung von Informationen mit Hilfe eines Artikels, der ein Formgedächtnispolymer aufweist, wobei das Verfahren für eine ausgewählte Temperatur bzw. für einen ausgewählten Temperaturbereich und/oder für einen vorbestimmten Temperaturwechsel ein Registrieren oder Auslesen einer Kombination der Merkmale Farbe, Farbwechsel, Form und/oder Formwechsel gemeinsam mit oder vor dem Auslesen eines im Formgedächtnispolymer integrierten grafischen Elementes umfasst, das einen Code gemäß einem vorgegebenen Codesystem repräsentiert.
86. Verfahren zur Kennzeichnung eines Artikels, der ein Formgedächtnispolymer (FGP) mit einem visuell und/oder maschinell lesbaren grafischen Element auf der Oberfläche aufweist, umfassend
 - Bereitstellen eines Artikels mit einer Oberfläche eines Formgedächtnispolymers;
 - Einbringen eines Oberflächenrelief in die Oberfläche des Artikels, beispielsweise mittels eines Lasers;
 - Färben der bearbeiteten Oberflächenbereiche des Formgedächtnispolymers mittels einer Farbstofflösung, die einen organischen Farbstoff und ein organisches Lösungsmittel enthält und/oder mit einer Färbepaste, die als wesentliche Bestandteile ein Lösungsmittel, das Formgedächtnispolymer in gelöster Form und ein thermochromes Pigment entweder ausschließlich oder im Gemisch mit einem weiteren Farbstoff enthält

1/30

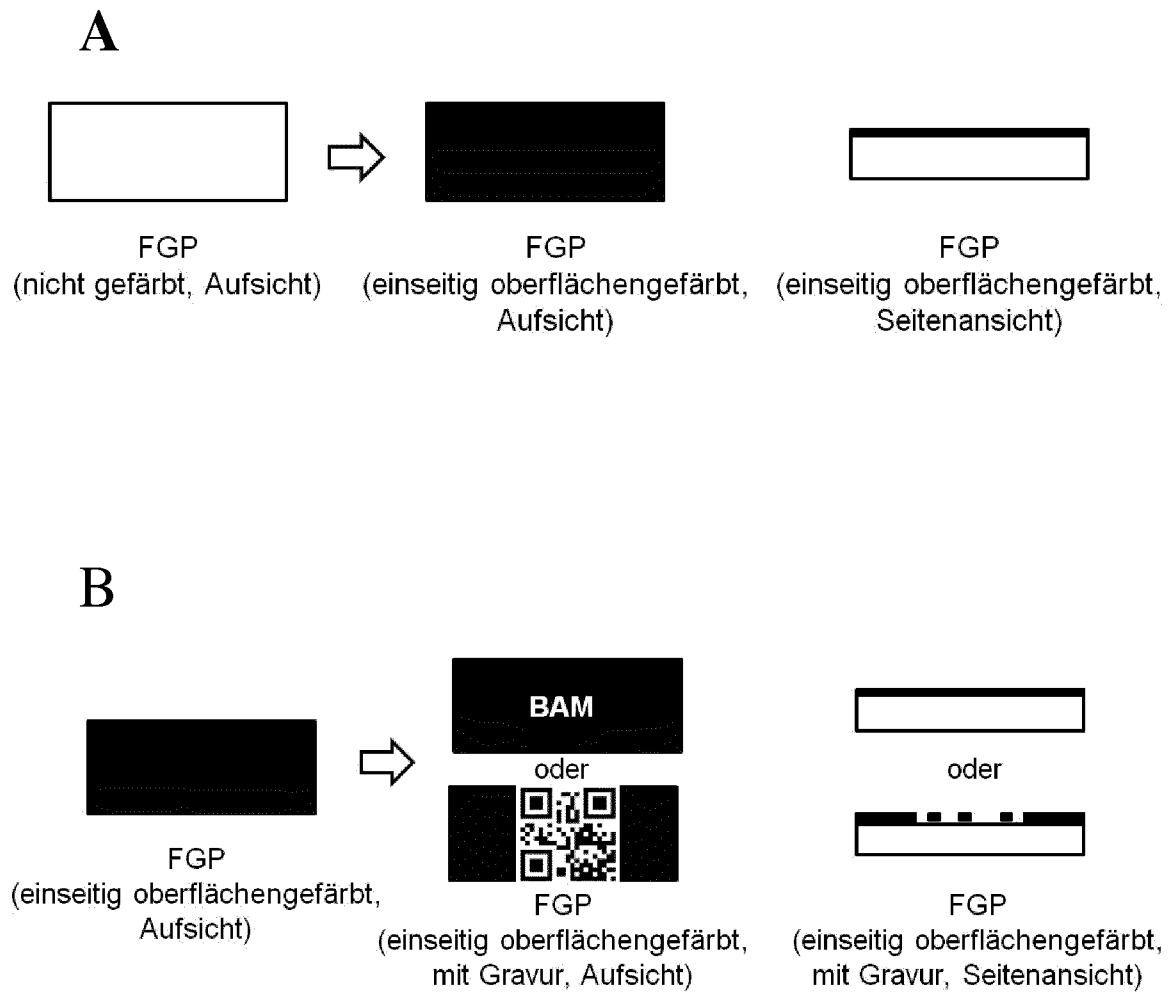


Fig. 1

2/30

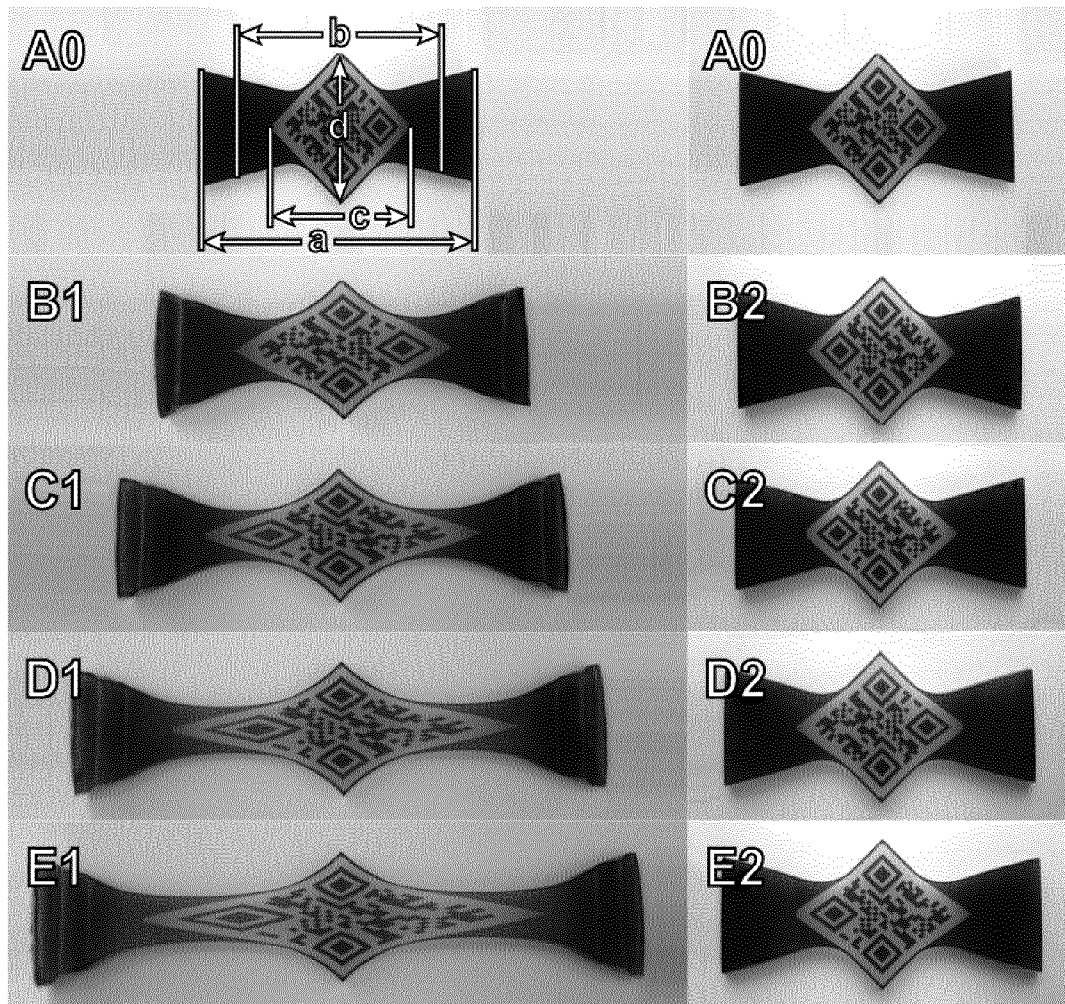


Fig. 2

3/30

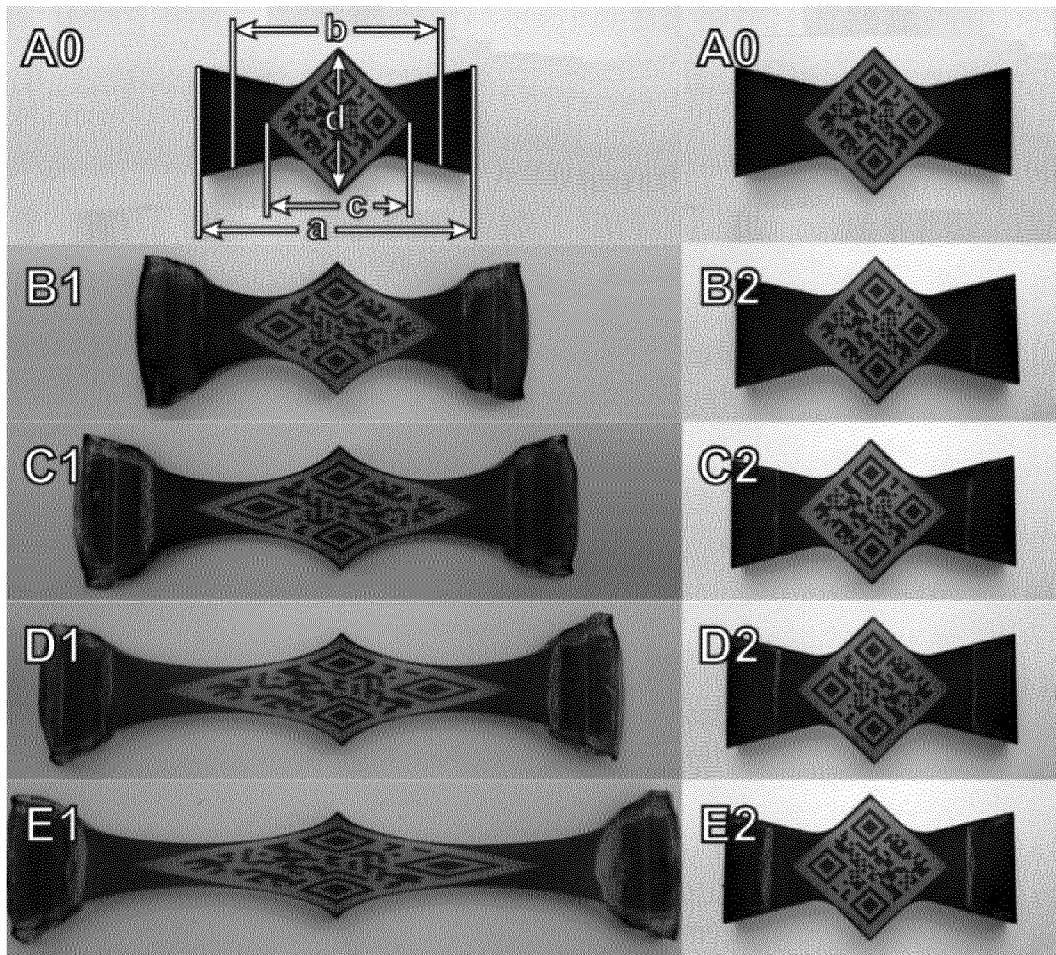


Fig. 3

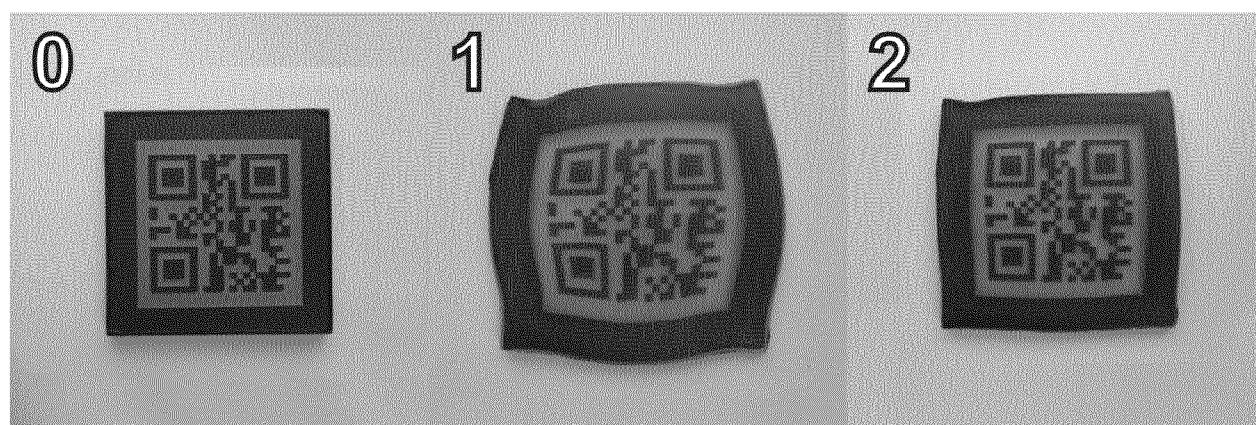


Fig. 4

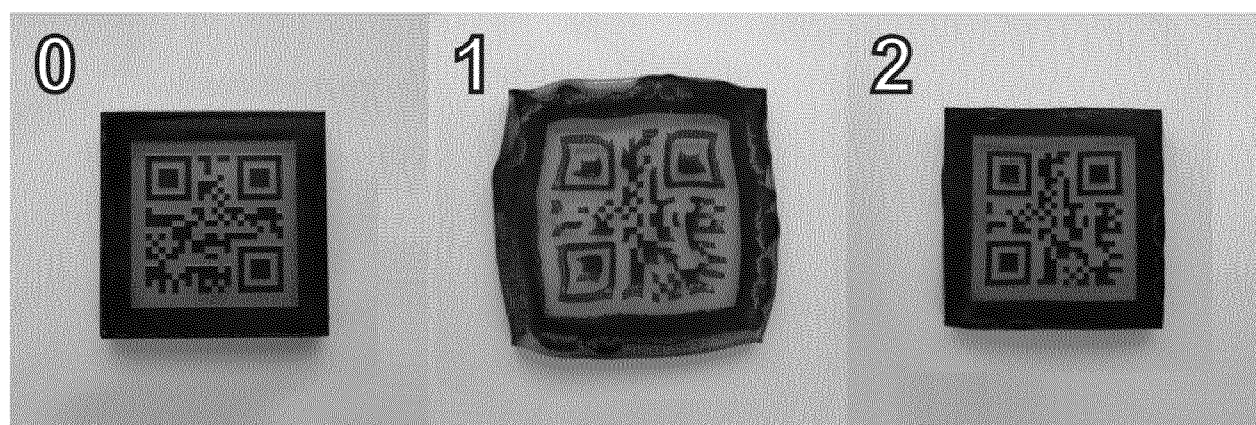
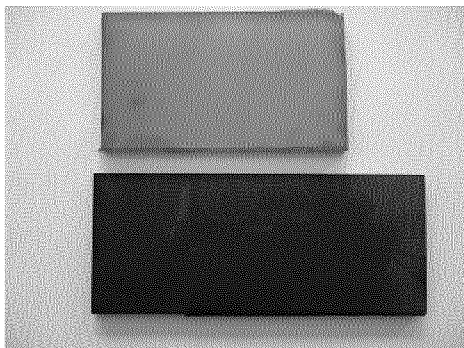


Fig. 5

A



B

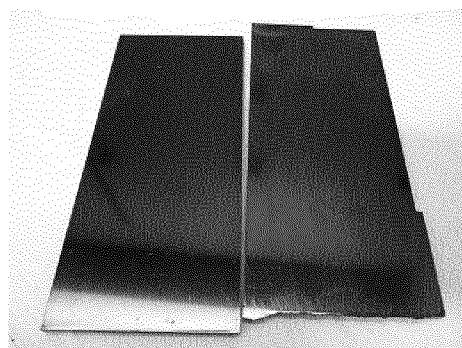


Fig. 6

7/30

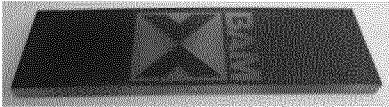
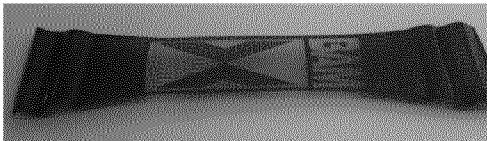
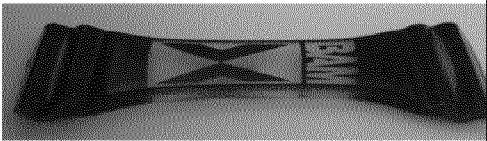
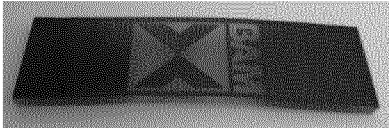
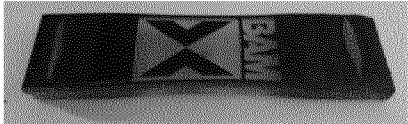
	Poly(ester urethan) blau	epoxid-basiertes Polymer (Veriflex E2, getempert) schwarz
unbehandelt		
temporär fixierte Form 100% Dehnung		
Form nach Auslösen des Form- gedächtnis- effekts		

Fig. 7

8/30

A



B



C



Fig. 8

9/30

A



B



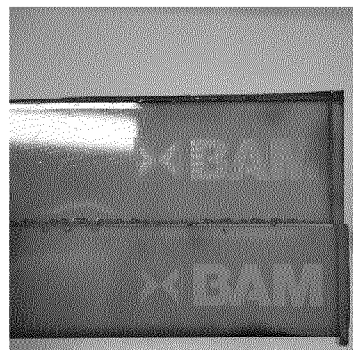
Fig. 9

10/30

A



B



C



D



Fig. 10

11/30

A



B



Fig. 11

12/30

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

13/30



Fig. 13A



Fig. 13B

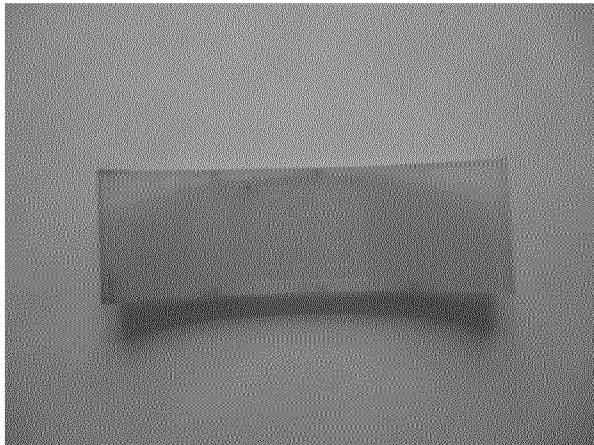


Fig. 14A



Fig. 14B

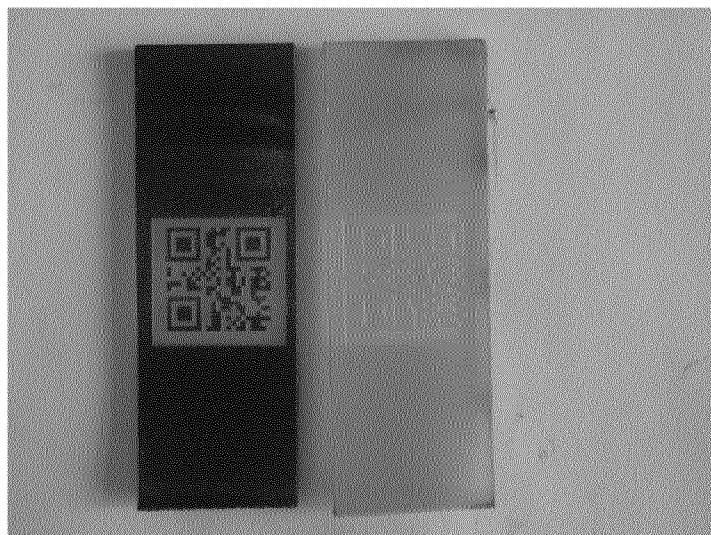


Fig. 15

14/30

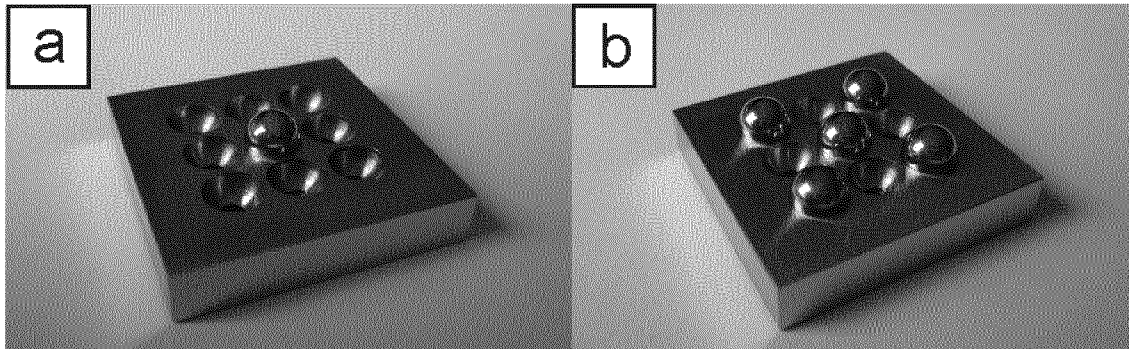


Fig. 16

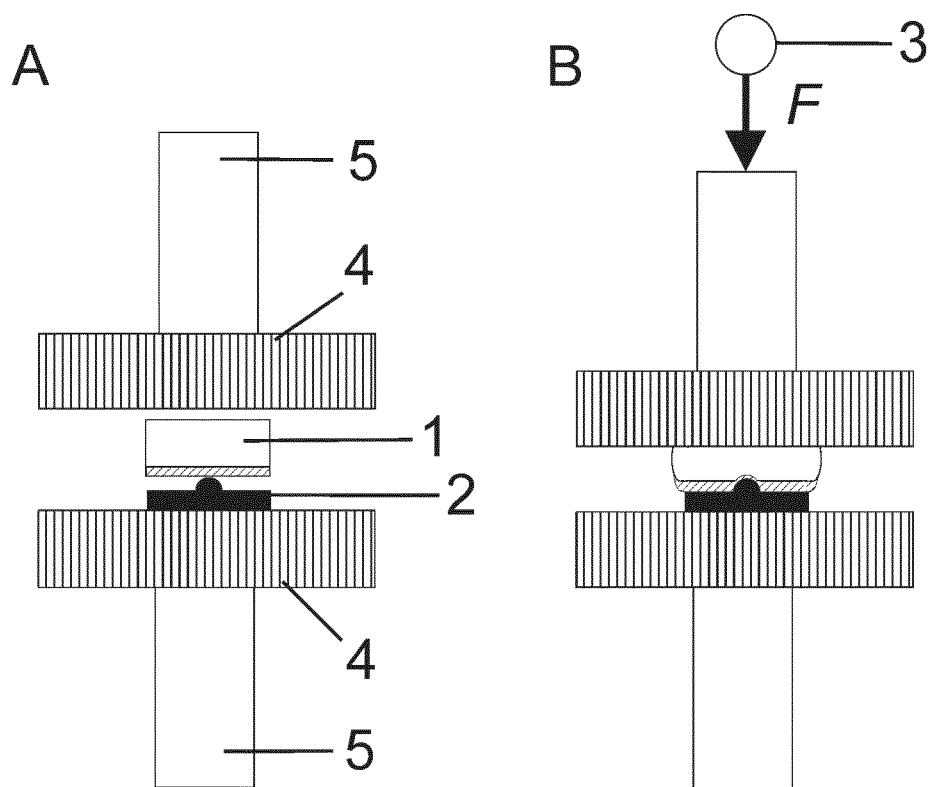


Fig. 17

15/30

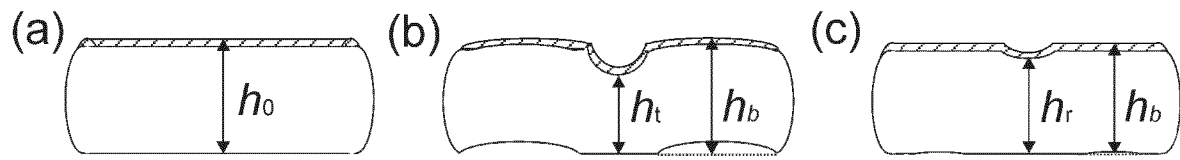


Fig.18

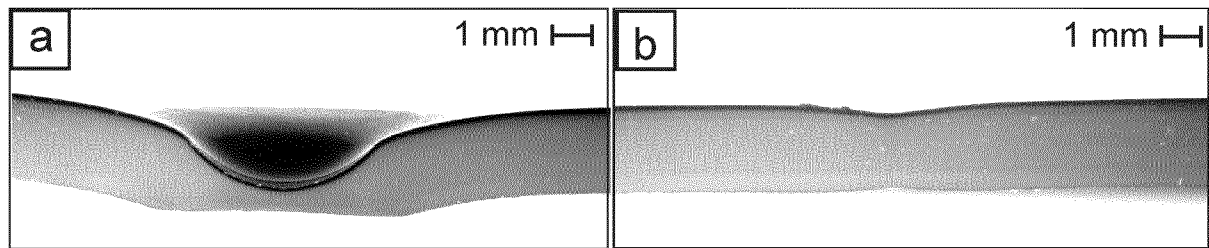


Fig. 19

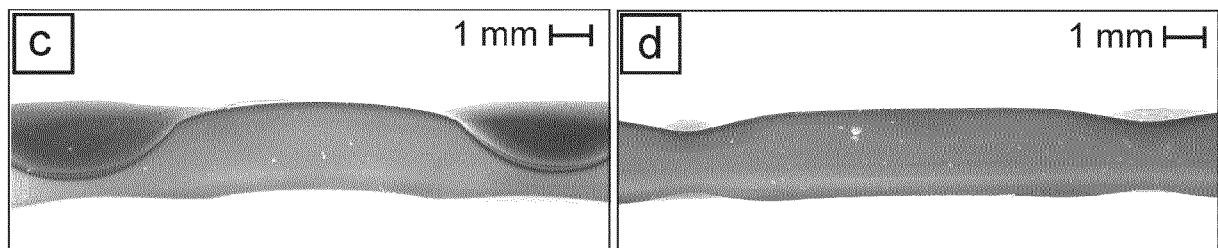


Fig. 20

16/30

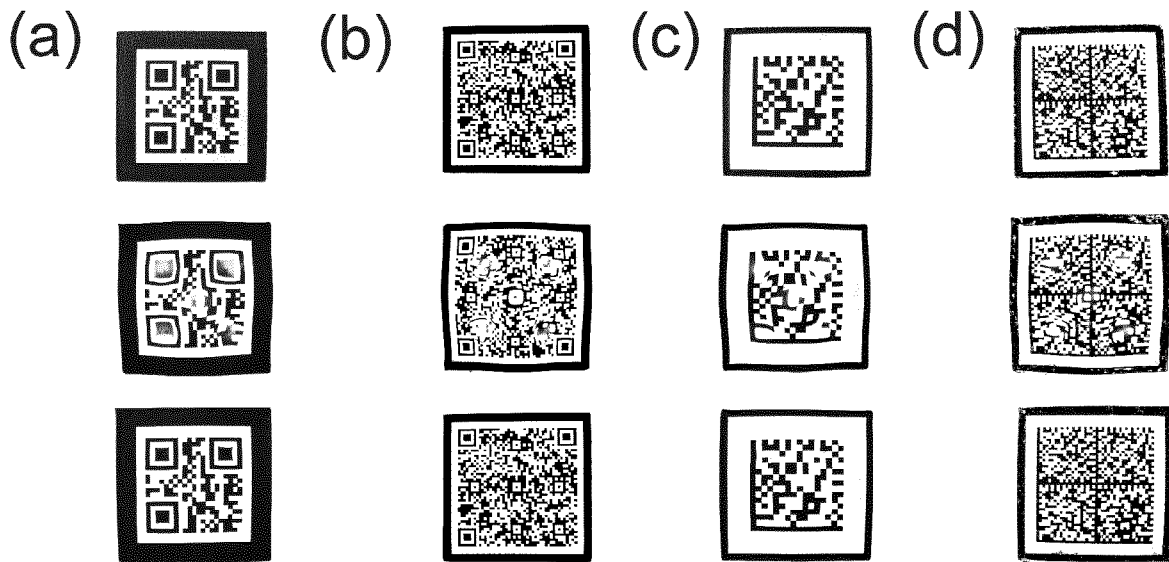


Fig. 21

17/30

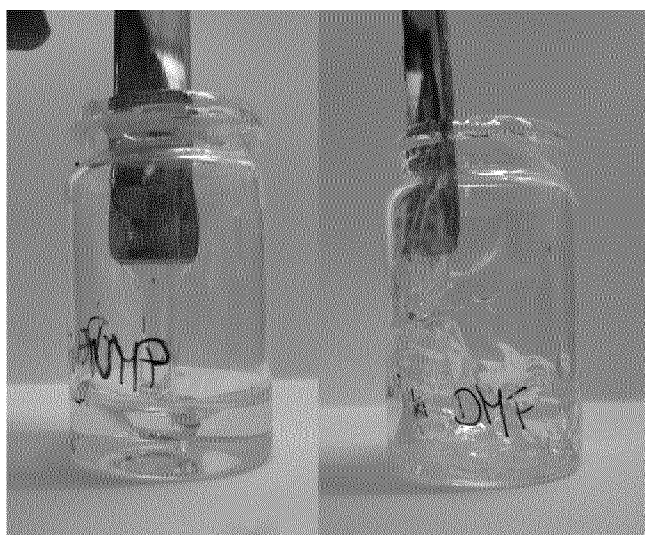


Fig. 22



Fig. 23

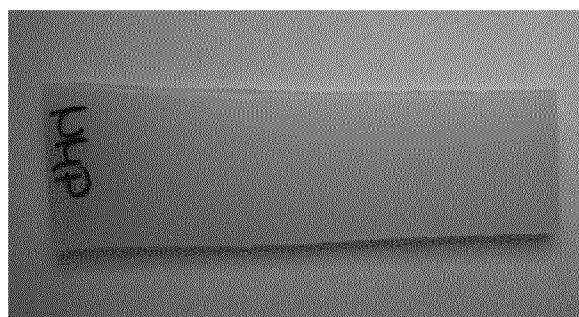


Fig. 24

18/30

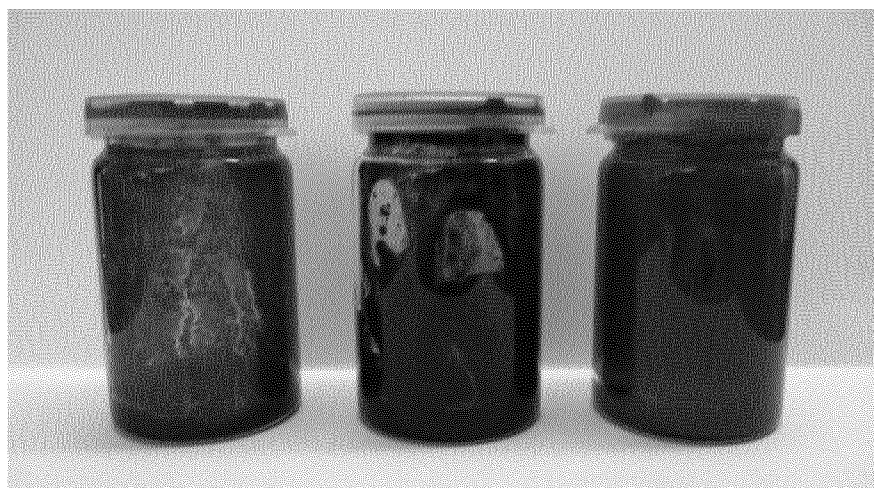


Fig. 25



Fig. 26

19/30



Fig. 27

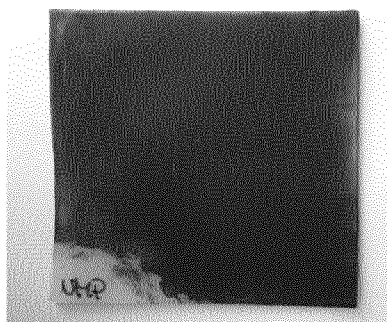


Fig. 28

20/30

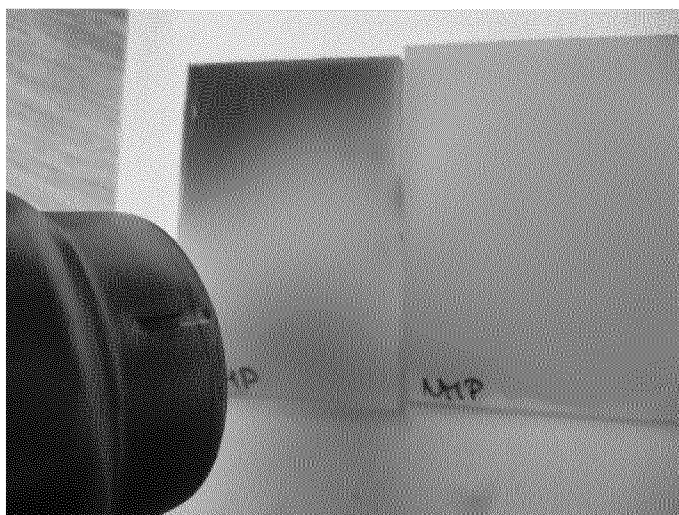


Fig. 29

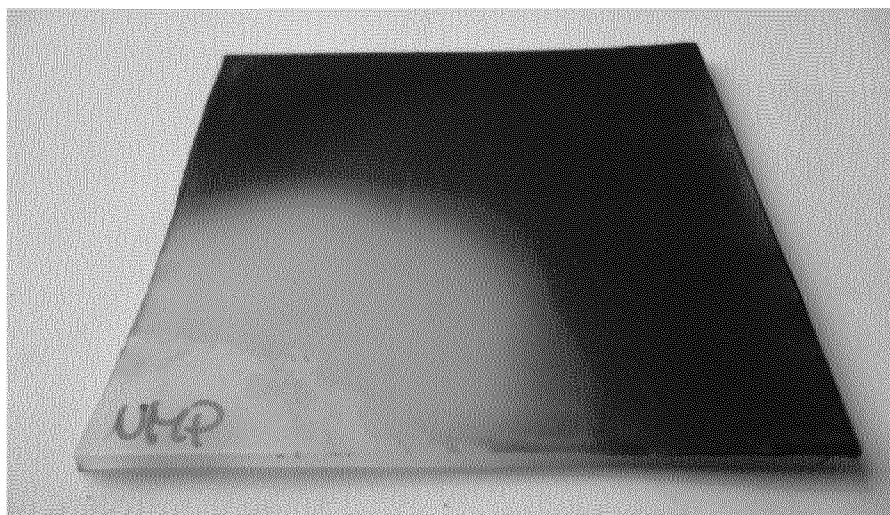


Fig. 30

21/30

QR-Code

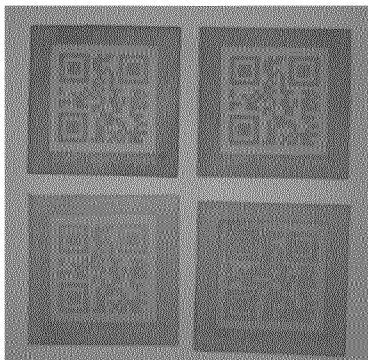
 $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ $T > 43\text{ }^{\circ}\text{C}$ $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fig. 31

Data Matrix Code

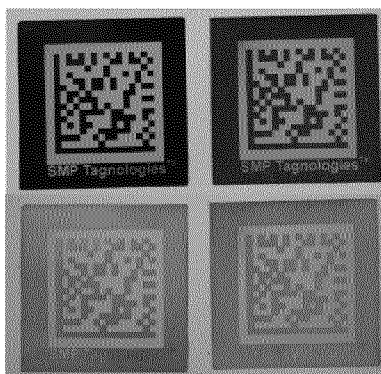
 $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ $T > 43\text{ }^{\circ}\text{C}$ 

Fig. 32

22/30

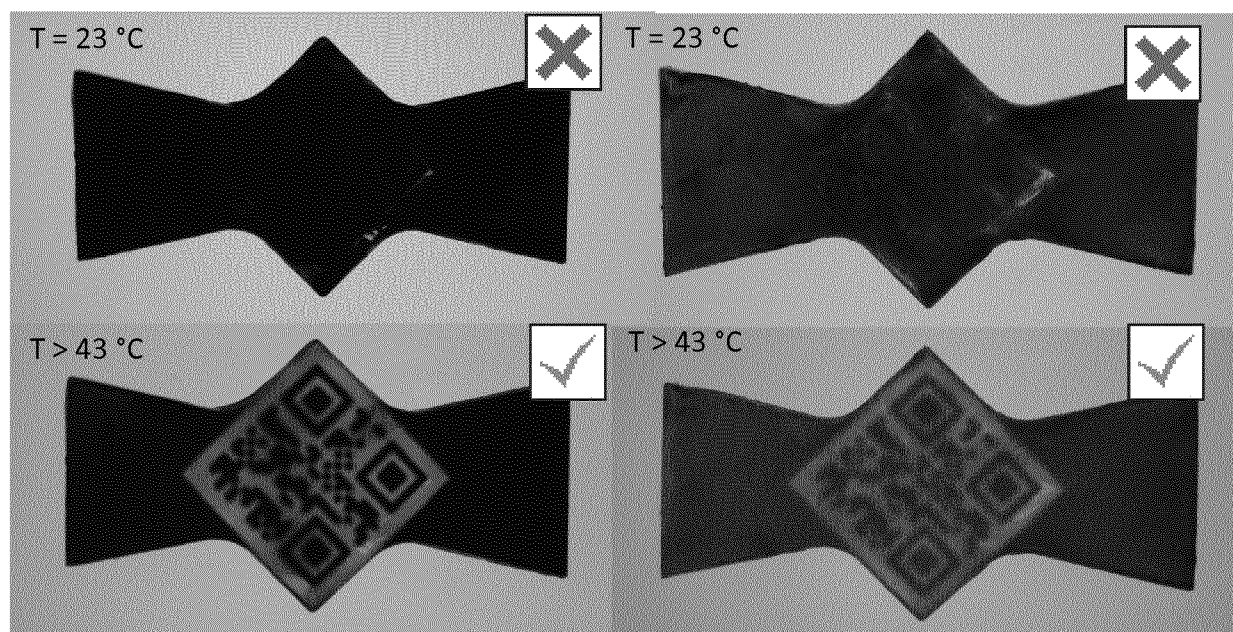


Fig. 33

23/30

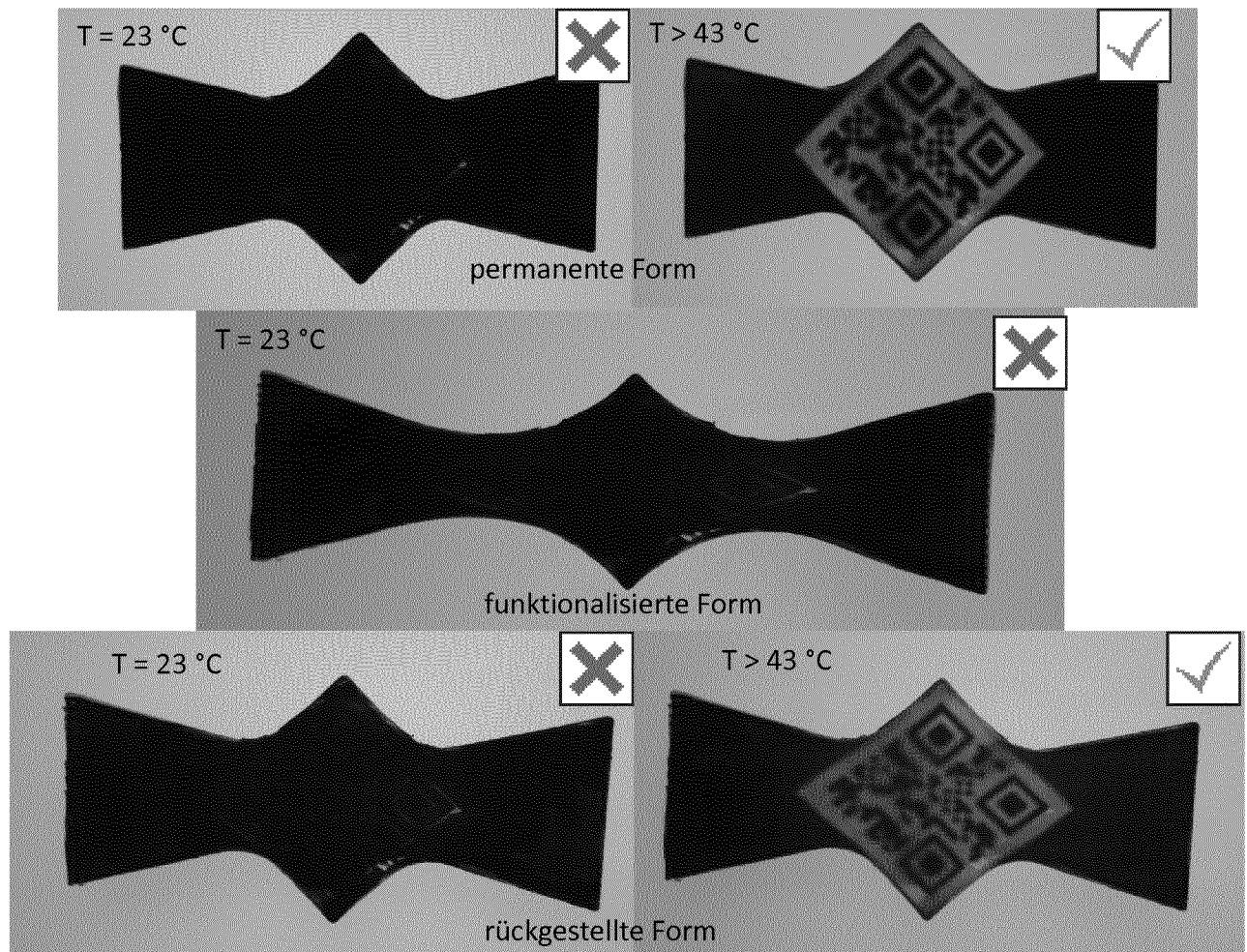


Fig. 34

24/30



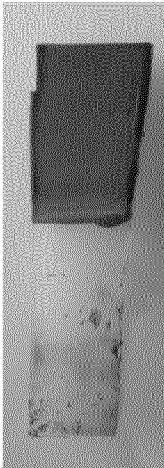
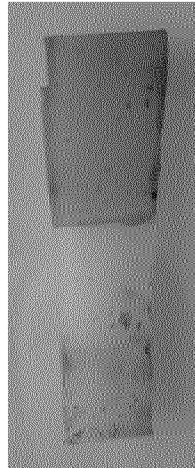
Fig. 35



Fig. 36

25/30

Auflicht

 $T = 23\text{ °C}$  $T > 43\text{ °C}$

Durchlicht

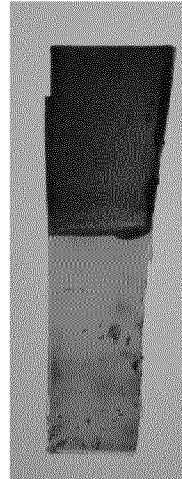
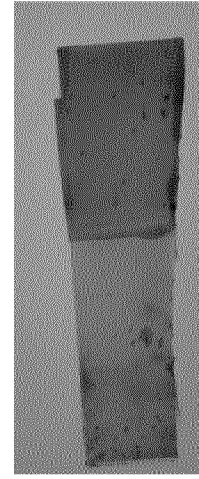
 $T = 23\text{ °C}$  $T > 43\text{ °C}$

Fig. 37

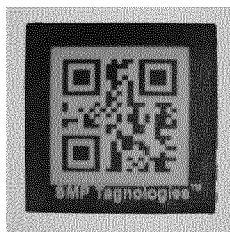
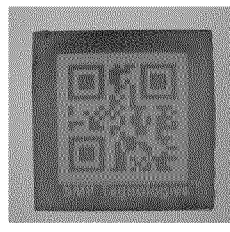
 $T = 23\text{ °C}$  $T > 43\text{ °C}$  $T = 23\text{ °C}$

Fig. 38

26/30

Fig. 39A

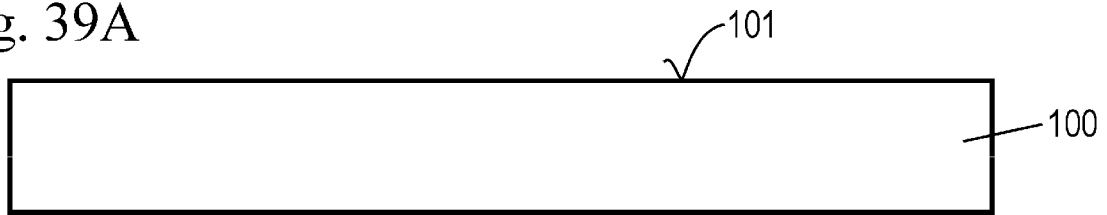


Fig. 39B

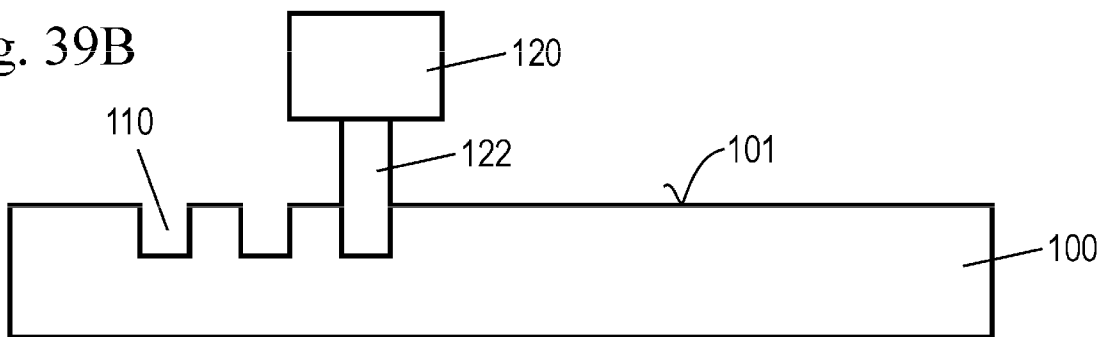


Fig. 39C

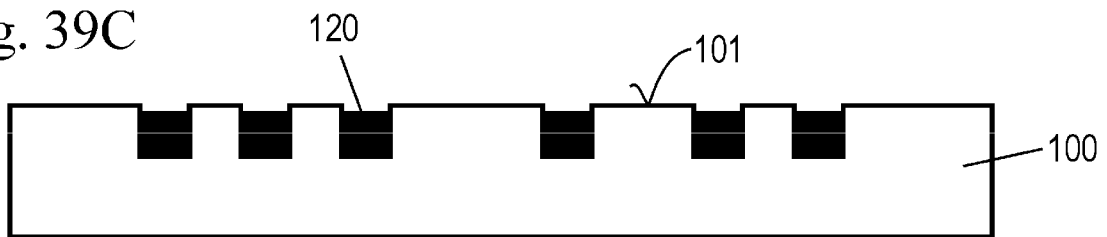


Fig. 39D

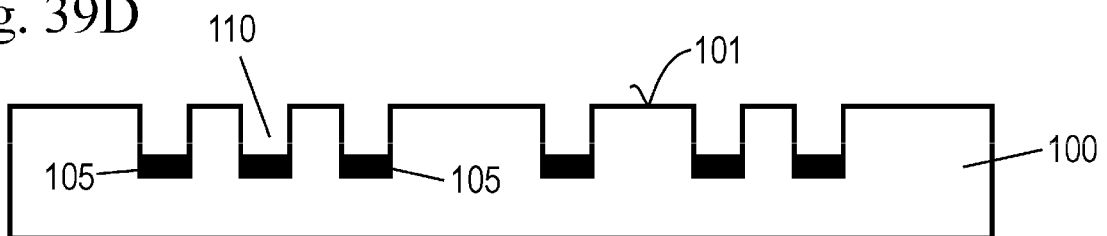
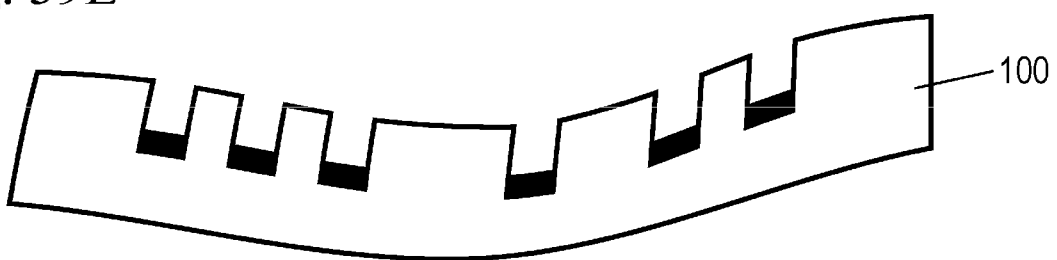


Fig. 39E



27/30



Fig. 40A



Fig. 40B

28/30



Fig. 41A



Fig. 41B



Fig. 41C

29/30



Fig. 42A



Fig. 42B



Fig. 42C

Fig. 43

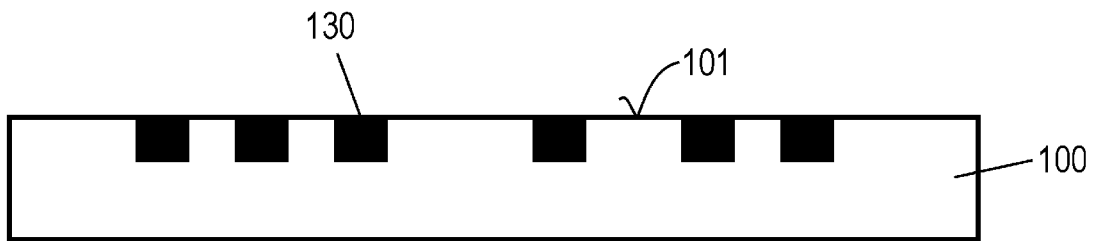


Fig. 44A

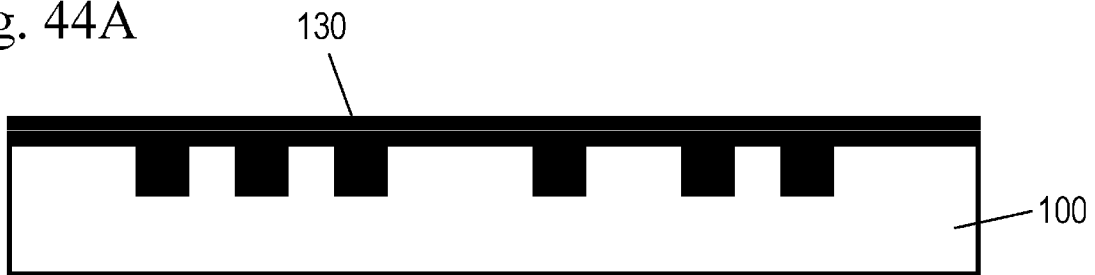


Fig. 44B

