



(10) **DE 10 2013 109 002 B4** 2016.11.24

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2013 109 002.8**
(22) Anmeldetag: **20.08.2013**
(43) Offenlegungstag: **11.09.2014**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **24.11.2016**

(51) Int Cl.: **G02B 1/04 (2006.01)**
C08L 1/00 (2006.01)
B42D 25/30 (2014.01)
D21H 21/40 (2006.01)

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

(66) Innere Priorität:
10 2013 102 389.4 11.03.2013

(73) Patentinhaber:
Universität Potsdam, 14469 Potsdam, DE

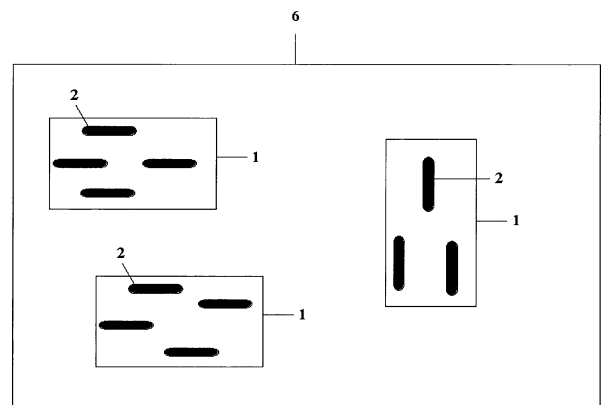
(74) Vertreter:
**HERTIN & Partner Rechts- und Patentanwälte
PartG mbB, 10707 Berlin, DE**

(72) Erfinder:
**Bomm, Jana, 15566 Schöneiche, DE; Stumpe,
Joachim, 14476 Potsdam, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:
US 2010 / 0 060 985 A1
US 2010 / 0 157 426 A1
WO 2006/ 007 745 A1

(54) Bezeichnung: **Anisotrope optische Elemente in cellulosebasierten Zusammensetzungen, Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung derselben**

(57) Hauptanspruch: Cellulosebasierte Zusammensetzung (6) umfassend cellulosebasierte Fasern und mindestens ein optisches Element (1, 3, 7), dadurch gekennzeichnet, dass das optische Element (1, 3, 7) auf Basis eines Polymer-Nanokomposits formanisotrope Metallnanopartikel (2, 5) umfasst, die hydrophob beschichtet sind, wobei die Metallnanopartikel (2, 5) im Polymer so ausgerichtet sind, dass das optische Element (1, 3, 7) zumindest bereichsweise optisch anisotrope Eigenschaften aufweist und wobei das Polymer des Polymer-Nanokomposits Cellulose und/oder ein Cellulosederivat umfasst.



Beschreibung

ZUSAMMENFASSUNG

[0001] Die Erfindung betrifft bevorzugt die Einbettung optisch anisotroper vorzugsweise dichroitischer optischer Elemente auf Basis von Polymer-Nanokompositen oder die Einbettung optisch anisotroper vorzugsweise dichroitischer optischer Elemente auf Basis von Polymer-Nanokompositen mit lokal unterschiedlichen optisch anisotropen Bereichen oder die Einbettung von abschnittsweise optisch anisotropen vorzugsweise dichroitischen optischer Elemente auf Basis von Polymer-Nanokompositen enthaltend formanisotrope Metallnanopartikel in cellulosebasierte Zusammensetzungen.

STAND DER TECHNIK

[0002] In den letzten Jahren wurde ein starker Anstieg an Fälschungen von Produkten, Dokumenten und Banknoten weltweit verzeichnet. Nach Schätzungen waren 7–10% aller 2007 weltweit verkauften Güter Fälschungen. In der Europäischen Union wurde 2007 im Vergleich zum Vorjahr ein Anstieg von gefälschten Produkten im Bereich Computerequipment von 62% sowie bei Medikamenten von 51% verzeichnet. Produktfälschungen von beispielsweise Pharmazeutika oder elektronischen Bauteilen können dabei ein signifikantes Risiko für die Gesundheit und die Sicherheit darstellen. Zudem führen Sie zu Rufschädigungen der Originalprodukte und finanziellen Schäden in dreistelliger Milliardenhöhe.

[0003] Im Stand der Technik sind Sicherheitsmerkmal für Papier und Verpackungen beschrieben.

[0004] So ist es im Stand der Technik bekannt, Farben als Sicherheitsmerkmal zu nutzen. Dabei werden auf Geldscheinen beispielsweise Kippfarben eingesetzt, die ihre Farbe durch Kippen des Geldscheins verändern. Ebenso werden Lumineszenzfarbstoffe auf Papier gedruckt oder lumineszierende Fasern in Sicherheitspapiere eingepresst. Ebenso wird der Effekt ausgenutzt, dass die Farbe eines Materials üblicherweise unabhängig von dessen Temperatur ist. Es gibt aber auch, sogenannte thermochrome Materialien, welche bei Temperaturänderungen einen Farbwechsel zeigen.

[0005] Im Stand der Technik ist auch bekannt, hydrophil (Cetyltrimethylammoniumbromid, CTAB) beschichtete Gold-Nanostäbchen in hydrophile Polymere insbesondere Polyvinylalkohol (PVA) einzuarbeiten. Diese Polymer-Nanokomposite können dann durch Erwärmen und Ziehen per Hand so orientiert werden, dass anisotrope Filme entstehen, in welchen mittels Laser lokal die Anisotropie zerstört werden kann.

[0006] In der Schrift US 2010 0157 426 A1 werden polarisierte thermoplastische Filme mit anisotropen Metallnanopartikeln und einer Schichtdicke von $\leq 12,5 \mu\text{m}$ offenbart.

[0007] Die Schrift US 2005 0032 226 A1 beansprucht eine Zusammensetzung die Zellulosefasern und mehrere kodierte Metallnanopartikel enthält. Als kodierte Metallnanopartikel sind hier Metallnanopartikel, bestehend aus Segmenten mit unterschiedlicher Information (beispielsweise Gold-Platin-Gold) sogenannte Nanobarcodes, zu verstehen. Hierdurch werden die Partikel dekodiert. Es ist jedoch mit hohem Aufwand verbunden Sicherheitslabels oder Ähnliches über diese Methode zu kodieren beziehungsweise zu dekodieren.

[0008] Die im Stand der Technik bekannten Sicherheitslabels für cellulosebasierte Produkte weisen unterschiedliche Nachteile auf. Oft ist die Herstellung solcher Label mit hohen Kosten und Aufwand verbunden, sodass aus wirtschaftlichen Gründen vielfach darauf verzichtet werden muss. Außerdem zeigen viele der bekannten Sicherheitslabel Problem mit der stabilen Einarbeitung in das Produkt, sodass häufige keine lang haltbare Integration stattfindet.

[0009] Es war daher die Aufgabe der Erfindung neue Sicherheitslabel bereitzustellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen.

BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0010] Gelöst wird die Aufgabe durch die unabhängigen Ansprüche. Vorteilhafte Ausführungsformen finden sich in den abhängigen Ansprüchen.

[0011] In einer ersten bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung eine cellulosebasierte Zusammensetzung umfassend cellulosebasierte Fasern und mindestens ein optisches Element, dadurch gekennzeichnet, dass das optische Element (**1, 3, 7**) auf Basis eines Polymer-Nanokomposits formanisotrope Metallnanopartikel (**2, 5**) umfasst, die hydrophob beschichtet sind, wobei die Metallnanopartikel (**2, 5**) im Polymer so ausgerichtet sind, dass das optische Element (**1, 3, 7**) zumindest bereichsweise optisch anisotrope Eigenschaften bevorzugt dichroitische Eigenschaften, mit einem Dichroismus von $D = 0,1$ bis 1 bevorzugt $0,4$ bis $0,9$, besonders bevorzugt $0,5$ bis $0,8$ aufweist, und wobei das Polymer des Polymer-Nanokomposits Cellulose und/oder ein Cellulosederivat umfasst.

[0012] Ein optisches Element im Sinne der Erfindung meint ein Polymer-Nanokomposit in einer geometrischen Form insbesondere in Form einer Faser, Folie oder eines Films, wobei das optische Element zumindest bereichsweise optisch anisotrope Eigenschaften besitzt.

[0013] Ein Polymer-Nanokomposit meint eine Materialzusammensetzung enthaltend Nanopartikel und ein Polymer, wobei die Nanopartikel in das Polymer-Matrixmaterial eingebettet sind. Ein Vorteil ist, dass Polymer-Nanokomposite häufig eine höhere Leistungsfähigkeit und verbesserte Eigenschaften als konventionelle Polymere aufweisen.

[0014] Anisotropie bezeichnet im Sinne der Erfindung bevorzugt die Richtungsabhängigkeit einer physikalischen Eigenschaft eines Stoffes. Optische Anisotropie beschreibt daher bevorzugt das richtungsabhängige ungleiche Verhalten des Lichtes. Der Stoff auf den das Licht trifft zeigt also ein unterschiedliches Absorptionsverhalten bezüglich seiner optischen Achsen. Bei optisch anisotropen Stoffen ist der Brechungsindex jeweils von der Richtung abhängig, in der das Licht durch den Stoff hindurchgeht, das heißt, dass der Brechungsindex in mindestens zwei Raumrichtungen unterschiedlich ist. Optisch anisotrope Materialien haben bevorzugt Doppelbrechungseigenschaften, sprich sie vermögen ein Lichtbündel in zwei senkrecht zueinander polarisierte Teilbündel zu trennen.

[0015] Dichroitisch bezieht sich im Sinne der Erfindung auf den optischen Dichroismus. Dieser wird bevorzugt durch:

$$D = \frac{A_{\parallel} - A_{\perp}}{A_{\parallel} + A_{\perp}}$$

mit A_{\parallel} = Absorption parallel und A_{\perp} = Absorption senkrecht beschrieben.

[0016] Der Dichroismus des Polymer-Nanokomposits liegt zwischen 0,1 und 1, bevorzugt 0,4 und 0,9 und besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 0,8. Der Dichroismus im Sinne der Erfindung kann auch als Zweifarbigkeit beschrieben werden.

[0017] Formanisotropie bezeichnet im Sinne der Erfindung bevorzugt die Richtungsabhängigkeit einer physikalischen Eigenschaft eines Metallnanopartikels, wobei die Anisotropie im Wesentlichen durch die Form der Partikel, hier der Metallnanopartikel, bestimmt wird. Bevorzugt besitzen die formanisotropen Metallnanopartikel optisch anisotrope Eigenschaften, was bedeutet dass die formanisotropen Metallnanopartikel mindestens zwei lokalisierte Oberflächenplasmonenbanden bei elektromagnetischer Bestrahlung aufweisen.

[0018] Eine Ausrichtung formanisotroper Metallnanopartikel in einem Polymer bedingt im Polymer-Nanokomposit beziehungsweise im optischen Element makroskopisch anisotrope Eigenschaften insbesondere optisch anisotrope Eigenschaften. Neben den optisch anisotropen Eigenschaften können des Wei-

teren auch andere physikalische Eigenschaften wie magnetische oder elektrische Eigenschaften bedingt werden.

[0019] Die Erfindung betrifft damit bevorzugt eine cellulosebasierte Zusammensetzung die zumindest bereichsweise anisotrope optische Elemente umfasst.

[0020] Im Stand der Technik sind bisher keine cellulosebasierten Polymer-Nanokomposite mit formanisotropen Metallnanopartikeln bekannt.

[0021] Im Stand der Technik sind keine anisotropen Polymer-Nanokompositfilme/fasern mit formanisotropen hydrophob beschichteten Metallnanopartikeln bekannt.

[0022] Im Stand der Technik sind keine cellulosebasierten anisotropen optischen Elemente mit formanisotropen Metallnanopartikeln bekannt.

[0023] Ferner sind im Stand der Technik keine cellulosebasierten Zusammensetzungen, die zumindest bereichsweise anisotrope optische Elemente umfassen, bekannt. Richtet man formanisotrope Metallnanopartikel, insbesondere Metallnanostäbchen, in einem Polymerfilm im Wesentlichen in die gleiche Richtung aus, so zeigen die Filme eine optische Anisotropie, also richtungsabhängige optische Eigenschaften, bevorzugt in Form eines Dichroismus. Die so entstehenden dichroitischen optischen Elemente weisen unter polarisiertem Licht bei unterschiedlichen Polarisatorstellungen unterschiedliche Farben auf.

[0024] Das Ausrichten der Nanopartikel kann bevorzugt durch Recken des Polymer-Nanokomposits erfolgen.

[0025] Im Stand der Technik werden Polymer-Nanokomposite basierend auf dem hydrophilen Polymer Polyvinylalkohol enthaltend hydrophil (CTAB) beschichtete Goldnanostäbchen durch Erhitzen und manuelles Recken hergestellt.

[0026] Ein Vorteil der Erfindung ist, dass die Polymer-Nanokomposite basierend auf einem cellulosebasierten Polymer enthaltend formanisotrope Metallnanopartikel ohne Erhitzen gereckt werden können.

[0027] Ferner ist es möglich Polymer-Nanokomposite basierend auf einem cellulosebasierten Polymer enthaltend hydrophob beschichtete formanisotrope Metallnanopartikel ohne Erhitzen zu recken.

[0028] Die Ausrichtung der formanisotropen Metallnanopartikel im Polymer kann insbesondere auch durch mechanischen Stress beispielsweise beim Raken eines Polymers aus einer Polymer-Nanokompositlösung beziehungsweise Polymer-Nanokomposit-

schmelze erfolgen. Außerdem kann die Ausrichtung und/oder Orientierung der formanisotropen Metallnanopartikel durch Pressen einer Polymer-Nanokompositlösung beziehungsweise Polymer-Nanokompositenschmelze durch eine Düse (z. B. beim Faserspinnen) oder Recken (Ziehen) des Polymer-Nanokomposits erfolgen. Es ist aber auch möglich, die Orientierung der formanisotropen Metallnanopartikel durch Photoorientierung zu erzielen. Dazu ist es notwendig, dass die formanisotropen Metallnanopartikel photoschaltbare Oberflächenliganden wie beispielsweise Azobenzen enthalten.

[0029] Während einiger Herstellungsmethoden von Polymer-Nanokompositen, wie zum Beispiel Exjection, Extrusionsspritzguss, Schichtherstellung durch Rakeln, Folienwalzen oder Faserspinnen wie beispielsweise Elektrosponnen, Nassspinnen oder Schmelzspinnen, kommt es bereits während des Herstellungsprozesses aufgrund des mechanischen Stresses zur Orientierung der formanisotropen Metallnanopartikel innerhalb des Polymers. Es ist aber auch möglich formanisotrope Metallnanopartikel in einem Polymer-Nanokomposit, die während des Herstellungsprozesses keine Orientierung erfahren haben im Nachhinein zu orientieren, bevorzugt durch mechanisches Recken des Polymer-Nanokomposits oder durch Photoorientierung der formanisotropen Metallnanopartikel.

[0030] Sofern es sich um eine Polymerschmelze handelt, ist es bevorzugt, dass die Temperatur dieser Schmelze geringer ist als die Umwandlungstemperatur bei der formanisotropen Metallnanopartikel ihre Form verändern oder sich in isotrope Metallnanopartikel umwandeln. Das optische Element basierende auf einem gereckten Polymer-Nanokomposit mit beispielsweise Gold Nanostäbchen mit einem Verhältnis von Länge zu Durchmesser von 2,1 zeigt bei einer Drehung des optischen Elements um 90° einen Farbumschlag im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums von rosé nach blau (siehe auch **Abb. 5**). Die Farben sind dabei abhängig von der Länge der Nanostäbchen und können somit variieren. Alle Farbumschläge sind dabei Ausführungsformen der Erfindung, da es auf konkrete Farben nicht ankommt. Je nach Länge der Nanostäbchen können die Filme auch im Infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums unter polarisiertem Licht detektiert werden und zeigen zum Beispiel für Gold Nanostäbchen mit einem Verhältnis von Länge zu Durchmesser von 3,2 bei einer Drehung von 90° einen Farbumschlag von rosé nach grau.

[0031] Der Dichroismus von formanisotropen Metallnanopartikeln insbesondere Nanostäbchen rührt von der lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz (localized surface plasmon resonance, LSPR) her.

[0032] Die LSPR ist für die intensive Färbung der Metallnanopartikel verantwortlich. Die Lage der LSPR-Bande hängt stark von der Größe, der Form sowie der chemischen Beschaffenheit der Nanopartikel ab. Während kugelförmige Nanopartikel nur eine LSPR-Bande aufweisen (Gold beispielsweise bei ~520 und Silber bei ~410 nm), besitzen anisotrope Nanopartikel aufgrund ihrer anisotropen Form mehr als eine LSPR-Bande (siehe auch **Abb. 8**). Nanostäbchen weisen beispielsweise eine transversale sowie eine longitudinale LSPR-Bande auf. Da die Lage der longitudinalen LSPR-Bande vom Länge-zu-Durchmesser-Verhältnis der Nanostäbchen abhängig ist, lässt sie sich präparativ gezielt steuern. Über die Lage der longitudinalen LSPR-Bande kann die Farbe der Nanostäbchen (siehe auch **Abb. 9**) beziehungsweise die Farbe der optischen Elemente eingestellt werden.

[0033] Da die transversale und longitudinale LSPR-Bande prinzipiell unabhängig voneinander sind, können sie selektiv durch polarisiertes Licht angeregt werden. Wenn das einfallende Licht im Wesentlichen parallel (-10° – 10° , bevorzugt 0°) zur langen Metallnanostäbchenachse polarisiert ist, kommt es zur Anregung der longitudinalen LSPR-Bande (siehe **Abb. 10**, **Abb. 11**). Die transversale LSPR-Bande hingegen wird nur angeregt, wenn das Licht im Wesentlichen senkrecht (80° – 100° , bevorzugt 90°) zur langen Metallnanostäbchenachse beziehungsweise im Wesentlichen parallel zur kurzen Nanostäbchenachse polarisiert ist. In Filmen mit orientierten Metallnanostäbchen kann man unter polarisiertem Licht daher einen Dichroismus beobachten.

[0034] Ein entscheidender Vorteil der Erfindung ist, dass sich hydrophob beschichtete formanisotrope Metallnanopartikel in hydrophile Strukturen, nämlich cellulosebasierte Zusammensetzungen wie beispielsweise Papier einbetten lassen. Im Stand der Technik werden üblicherweise hydrophil beschichtete Nanopartikel in hydrophile Strukturen eingebettet. Dies hat jedoch den Nachteil, dass sich hydrophile Strukturen in Wasser auflösen und die Nanopartikel so ausgewaschen werden. Dadurch ist der Anwendungsbereich solcher Zusammensetzungen stark limitiert. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung überwindet diesen Nachteil des Standes der Technik, indem die formanisotropen Metallnanopartikel in einem hydrophoben Polymerkern sicher eingebettet sind, aber durch die Oberflächenmodifizierung des optischen Elements trotzdem in hydrophile Strukturen wie Papier eingebettet werden können. Somit lassen sich cellulosebasierte Zusammensetzungen der Erfindung, wie zum Beispiel anisotrope Sicherheitsfäden, auch chemisch an Papier koppeln. Im Stand der Technik ist eine solche Koppelung nicht bekannt. Sicherheitsfäden/fasern, wie sie zum Beispiel in Geldscheinen oder Dokumenten vorhanden sind, werden üblicherweise mechanisch eingepresst. Dies hat aber

den Nachteil, dass die Sicherheitsfäden nicht besonders stabil in den entsprechenden Zusammensetzungen verankert sind. Durch hohe Belastung, zum Beispiel durch Abrieb beziehungsweise häufigem Knicken, wie es vor allem bei Geldscheinen üblich ist, lösen sich die Sicherheitsfäden schnell aus der Zusammensetzung, wodurch die Eignung als Sicherheitsmerkmal eingeschränkt ist. Durch die Erfindung ist es nun möglich optisch anisotrope Sicherheitsmerkmale stabil in cellulosebasierte Verbindungen einzuarbeiten. Auch bei hoher Belastung lösen sich die optischen Elemente nicht aus den Zusammensetzungen, so dass ein stabiles und haltbares Sicherheitsmerkmal entsteht.

[0035] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung die cellulosebasierte Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein optisches Element zusätzlich formisotrope Metallnanopartikel und/oder weitere formanisotrope Metallnanopartikel mit einem anderen Verhältnis von Länge zu Durchmesser umfasst, in der Art, dass das mindestens ein optisches Element mindestens eine Information vorzugsweise in Form eines Barcodes, Binärcodes, Firmenlogos, Firmennamens, einer Zahl, eines Symbols, eines Buchstaben, eines Wortes, eines Bildes, Logos oder Kombinationen dieser trägt, wobei die formisotropen und/oder die weiteren formanisotropen Metallnanopartikel hydrophob beschichtet sind.

[0036] Im Stand der Technik ist bisher nicht bekannt, dass in ein anisotropes optisches Element basierend auf cellulosebasierten Polymer-Nanokompositen mit orientierten formanisotropen Metallnanostäbchen Informationen eingeschrieben werden können.

[0037] Im Stand der Technik ist ferner nicht bekannt, dass in ein anisotropes optisches Element basierend auf Polymer-Nanokompositen mit orientierten formanisotropen hydrophoben Metallnanostäbchen Informationen eingeschrieben werden können.

[0038] Im Stand der Technik ist bisher nicht bekannt, dass in ein anisotropes optisches Element basierend auf cellulosebasierten Polymer-Nanokompositen mit orientierten formanisotropen hydrophoben Metallnanostäbchen Informationen eingeschrieben werden können.

[0039] Im Stand der Technik ist bisher nicht bekannt, dass in ein anisotropes optisches Element basierend auf Polymer-Nanokompositen mit orientierten formanisotropen Metallnanostäbchen mittels Heißprägung und/oder Heißstempeln Informationen eingeschrieben werden können.

[0040] Anders als im Stand der Technik werden also bei der vorliegenden Erfindung, nicht die einzelnen Partikel dekodiert, sondern die optischen Elemente.

Dies bringt eine vereinfachte Handhabbarkeit mit sich und führt somit zu einer Kostenreduzierung.

[0041] In **Fig. 12** ist ein solch heißgeprägtes Polymer-Nanokomposit-basiertes optisches Element mit dem eingepprägten Buchstaben „c“ dargestellt. Betrachtet man den Film mit im Wesentlichen gleich ausgerichteten Metallnanostäbchen unter polarisiertem Licht, erscheint dieser je nach Material und Maße der Stäbchen zum Beispiel blaugrün. Dreht man den Polymer-Nanokompositfilm um circa 90° erscheint er hingegen rosarot (Dichroismus). Die heißgeprägte Region behält unter polarisiertem Licht in jeder Drehrichtung ihre rosarote Färbung (vergleiche **Fig. 15**). Unter einem Polarisationsmikroskop mit gekreuzten Polarisatoren, bei welchem Analysator und Polarisator senkrecht zueinander angeordnet sind, erscheint die heißgeprägte Stelle in jeder Drehrichtung schwarz. Es ist somit möglich, z. B. durch Heißprägen oder Heißstempeln, einen Code oder eine Sicherheitsinformation in eine cellulosebasierte Zusammensetzung zu integrieren, welche bevorzugt unter polarisiertem Licht sichtbar wird.

[0042] Durch das Heißprägen oder Heißstempeln wird die Form der formanisotropen Metallnanopartikel verändert und damit auch die Formanisotropie verändert oder zerstört. Dies geschieht durch eine Veränderung des Längen-zu-Durchmesser-Verhältnisses. Dabei ist bevorzugt, dass das Verhältnis von Länge zu Durchmesser kleiner wird bis hin zur Kugelform der Nanopartikel (siehe **Abb. 16**, **Abb. 17**). Kugelförmige Nanopartikel sind dabei formisotrop, so dass die Anisotropie vollständig zerstört wurde.

[0043] Formisotrope Metallnanopartikel bedeutet im Sinne der Erfindung bevorzugt, dass es sich um annähernd kugelförmige Metallnanopartikel mit einem Verhältnis Länge zu Durchmesser von circa 1, bevorzugt 1 handelt.

[0044] Es ist bevorzugt, dass die Metallnanostäbchen für eine kurze Zeit auf 200°C oder mehr erhitzt werden. Dies kann bevorzugt durch Heißprägen, Heißstempeln oder durch Lasertechnologie geschehen. Es war dabei überraschend, dass bereits eine Temperatur von 200°C ausreichend war, um die Metallnanopartikel von der Stäbchenform in eine im Wesentlichen kugelige Form zu versetzen. Die kugelförmigen Metallnanopartikel zeigten dabei eine optische Formisotropie, sodass die optische Anisotropie vollständig zerstört wurde. Es war überraschend, dass die Umformung nicht erst bei der Schmelztemperatur der jeweiligen Metalle stattfand, sondern bereits bei 200°C einsetzte. Dadurch können unter anderem Kosten eingespart werden.

[0045] Es ist aber auch bevorzugt, dass die Metallnanopartikel nicht vollständig in die Kugelform übergehen, sondern die Stäbchenform lediglich verändert

wird. Dabei wird besonders bevorzugt das Verhältnis zwischen Länge der Partikel zu Durchmesser verkleinert. Dadurch haben die Partikel noch immer formanisotrope insbesondere optisch anisotrope Eigenschaften, jedoch werden diese Eigenschaften durch die Formveränderung abgeändert.

[0046] Um die Formanisotropie insbesondere die optische Anisotropie der Partikel zu variieren, kann die Temperatur über einen verkürzten Zeitraum durchgeführt werden.

[0047] Durch die bereichsweise Zerstörung und/oder Veränderung der Anisotropie der optischen Elemente, können so Informationen gespeichert werden, die bevorzugt durch eine Drehung der Zusammensetzung beziehungsweise durch Drehung des Polarisationsfilters sichtbar werden. Es ist dabei besonders bevorzugt, dass die optischen Elemente individuelle Information beispielsweise den Firmennamen und/oder das Firmenlogo gespeichert haben.

[0048] Es ist bevorzugt, dass die optischen Elemente formanisotrope Metallnanopartikel mit einer im Wesentlichen gleichen Form und Größe umfassen. Beispielsweise ist bei der Herstellung von Gold Nanostäbchen eine Größenvariation von $\pm 10\%$ normal, im Wesentlichen besitzen sie jedoch ein annähernd gleiches ($\pm 0,1$) Verhältnis von Länge zu Durchmesser.

[0049] Abschnittsweise (optisch) anisotrope optische Elemente bedeutet im Sinne der Erfindung bevorzugt, dass die optischen Elemente neben den formanisotropen Metallnanopartikel auch lokal begrenzt formisotrope Metallnanopartikel enthalten.

[0050] Optische Elemente mit lokal unterschiedlichen optisch anisotropen Bereichen bedeutet im Sinne der Erfindung bevorzugt, dass die optischen Elemente neben den formanisotropen Metallnanopartikel auch lokal begrenzt formanisotrope Metallnanopartikel mit einem anderen Verhältnis von Länge zu Durchmesser enthalten.

[0051] Formanisotrope Nanopartikel meint Nanopartikel bei denen sich die Länge in ein oder zwei Raumrichtungen von der Länge der anderen Raumrichtungen unterscheidet. Formanisotrope Nanopartikel sind vorzugsweise Nanostäbchen (5–100 nm lang) beziehungsweise ellipsoide Nanopartikel. Formisotrope Nanopartikel sind Nanopartikel die in allen 3 Raumrichtungen im Wesentlichen die gleiche Länge besitzen. Formisotrope Nanopartikel sind vorzugsweise kugelförmige oder annähernd kugelförmige Nanopartikel.

[0052] Formanisotrope Metallnanopartikel sind insbesondere metallische Nanostäbchen, besonders bevorzugt Gold Nanostäbchen, Palladium Nanostäbchen, Platin Nanostäbchen, Silber Nanostäbchen.

[0053] Polymere meint insbesondere cellulosebasierte Polymere wie Cellulose oder Cellulosefasern selbst und/oder Cellulosederivate und/oder Substanzen die in ihrer chemischen Grundstruktur Cellulose ähneln, wie zum Beispiel Celluloseanaloge. Cellulosebasierte Polymere meint insbesondere Celluloseester und oberflächenmodifizierte Celluloseester wie beispielsweise Celluloseacetate beziehungsweise Acetylzellulose, besonders bevorzugt Celluloseetriacetat (CTA). Cellulosebasierte Polymere meint ferner Hemicellulose, Viskose, Modal, Cupro, Lyocell, Cellulosebasierte Polymere können Naturfasern (bspw. Holzfasern, Baumwolle) und/oder Regenartfasern (bspw. Viskose, Cupro, Lyocell, Modal, Acetylzellulose) und/oder Chemiefasern sein.

[0054] Die cellulosebasierten Zusammensetzungen der Erfindung können zum Beispiel als Sicherheitspapier, Sicherheitskarton, Sicherheitspappe, Verpackungen, Geldscheine, Dokumente, Urkunden, Textilien, Bauteile, Holz-Kunststoff-Komposite, Papier-Kunststoff-Komposite verwendet werden.

[0055] In der Literatur wurden noch keine cellulosebasierten anisotropen optischen Elemente auf Basis eines Polymer-Nanokomposits mit hydrophob beschichteten Metallnanostäbchen beschrieben, bei denen mittels Laserschreiben oder mittels Heißstempeln lokal die Anisotropie verändert oder zerstört werden kann und die durch Oberflächenmodifizierung in cellulosebasierte Zusammensetzungen, Erzeugnisse oder Produkte eingearbeitet werden können.

[0056] Es ist außerdem bevorzugt, dass die formanisotropen Metallnanopartikel ein Verhältnis von Länge zu Durchmesser von > 1 und eine Länge von 5 bis 100 nm und einen Durchmesser von > 2 nm aufweisen. Durch die Maße der Metallnanopartikel kann die Farbe und der Farbumschlag beeinflusst werden.

[0057] Es ist außerdem bevorzugt, dass das optische Element eine Dicke von $> 20 \mu\text{m}$ aufweist und die cellulosebasierte Zusammensetzung eine Dicke größer und/oder gleich der Dicke des optischen Elements aufweist. Somit kann das optische Element vorteilhaft in die cellulosebasierte Zusammensetzung eingearbeitet werden, ohne dass dieses hervorsteht. Dadurch kann ein stabilerer Verbund erzielt werden, was letztlich auch die Haltbarkeit des Sicherheitsmerkmals positiv beeinflusst.

[0058] Es ist außerdem bevorzugt, dass die Metallnanopartikel hydrophob beschichtet sind. Die Beschichtung kann dabei auch nur Teile des Metallnanopartikels bedecken. Es ist besonders bevorzugt, dass die hydrophobe Beschichtung auf das Polymer abgestimmt ist, in welches die Metallnanopartikel eingebettet werden. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Thiolen zur Beschichtung. Ein Fachmann weiß, welche Beschichtungen für welche Art

von Metallnanopartikeln und Polymeren besonders bevorzugt sind, ohne selbst erfinderisch tätig zu werden. Die hydrophobe Beschichtung hat den Vorteil, dass die in das Polymer eingebetteten Nanopartikel nicht mit Wasser ausgewaschen werden können.

[0059] Bevorzugt sind die Metallnanopartikel aus einem Metall ausgewählt aus der Gruppe umfassend Gold, Silber, Kupfer, Platin, Palladium oder Nickel hergestellt. Es ist dabei besonders bevorzugt, dass die Metallnanostäbchen aus einem Material hergestellt sind und nicht verschiedene Abschnitte aus unterschiedlichen Materialien aufweisen. Hierdurch kann die Veränderung der Anisotropie mit dem jeweiligen Verfahren genauer umgesetzt werden und es kann ein zielgerichtetes Arbeiten erfolgen. Bei Metallnanopartikeln mit unterschiedlichen Materialsegmenten kann es hingegen je nach Verfahren dazu kommen, dass die Materialien unterschiedlich auf das jeweilige Verfahren, z. B. Heißstempeln, reagieren und somit nicht die gewünschte Information exakt eingepreßt werden kann.

[0060] Es ist weiterhin bevorzugt, dass in mindestens einem optischen Element unterschiedliche Metallnanopartikel enthalten sind, wobei sich die Metallnanopartikel durch ihr Material unterscheiden.

[0061] Durch diese Ausführungsform kann zum Beispiel die Farbe und der Farbumschlag der cellulosebasierten Zusammensetzung beeinflusst werden. So ist es möglich, dass in einem optischen Element zum Beispiel Gold- und Platin-Nanostäbchen enthalten sind.

[0062] Es ist weiterhin bevorzugt, dass in der cellulosebasierten Zusammensetzung unterschiedliche optische Elemente enthalten sind, wobei sich die optischen Elemente durch das Material des Polymers und/oder der Metallnanopartikel unterscheiden.

[0063] Durch diese Ausführungsform können in der cellulosebasierten Zusammensetzung unterschiedliche spektrale Informationen gespeichert werden. So ist es möglich, dass in einer cellulosebasierten Zusammensetzung zum Beispiel optische Elemente basierende auf Polymer-Nanokomposite mit Gold-Nanostäbchen und optische Elemente basierende auf Polymer-Nanokomposite mit Silber-Nanostäbchen enthalten sind.

[0064] Es ist außerdem bevorzugt, dass das Polymer des Polymer-Nanokomposits Cellulose und/oder ein Cellulosederivat insbesondere ein Celluloseester, bevorzugt Cellulosetriacetat umfasst.

[0065] Es war dabei völlig überraschend, dass die Verwendung von cellulosebasierten Polymeren vorteilhaft gegenüber dem Stand der Technik ist. Durch die Verwendung von cellulosebasierten Polymeren,

vor allem Cellulosetriacetat, konnten besonders stabile Sicherheitslabels unterschiedlicher Art hergestellt werden. Dabei waren zum einen die feste und haltbare Einbettung der Metallnanopartikel und zu anderen die stabile Einarbeitung der Polymer-Nanokomposit-basierten optischen Elemente in die cellulosebasierten Zusammensetzungen ein großer Vorteil.

[0066] Weiterhin ist bevorzugt, dass die cellulosebasierten Fasern Cellulose und/oder Cellulosefaserderivate insbesondere Hemicellulose, Viskose, Modal, Cupro, Lyocell, Acetylzellulose, Celluloseacetat umfassen.

[0067] Dabei können die cellulosebasierten Fasern aus Regeneratfasern, Chemiefasern oder Naturfasern insbesondere Holzfasern oder Baumwollfasern gebildet sein.

[0068] Cellulosebasiert bedeutet im Sinne der Erfindung bevorzugt, dass die Zusammensetzung Cellulosefasern, Zellstoff oder Cellulosefaserderivate wie Hemicellulose, Viskose, Modal, Cupro, Lyocell, Acetylzellulose beziehungsweise Celluloseacetat umfasst. Dabei kann es sich um Naturfasern, zum Beispiel Holzfasern oder Baumwolle oder um Regeneratfasern, zum Beispiel Viskose, Cupro, Lyocell, Modal oder Acetylzellulose oder auch um Chemiefasern handeln.

[0069] Es ist bevorzugt, dass Hemicellulose, Cellulose und/oder Zellstoff verwendet werden, wenn die Sicherheitsmerkmale in Papierprodukte eingearbeitet werden sollen.

[0070] Bevorzugt werden Viskose, Modal, Cupro, Lyocell, Acetylzellulose und/oder Celluloseacetat verwendet, wenn die Sicherheitsmerkmale in Textilprodukten verwendet werden.

[0071] Holz-Kunststoff-Komposite, Papier-Kunststoff-Komposite gewinnen zunehmend an Bedeutung in der Möbelindustrie oder Konsumer-Industrie zum Beispiel für Spielzeug, Gehäuse für Elektronikartikel beziehungsweise optoelektronische Produkte beispielsweise Handyhüllen, Kameragehäuse oder als industrielle Bauteile beispielsweise in der Automobilindustrie oder Bauindustrie. Um solche Produkte fälschungssicher zu gestalten können zumindest bereichsweise anisotrope optische Elemente im Sinne der Erfindung in das Produkt eingearbeitet werden. Es ist dabei besonders bevorzugt, dass die optischen Elemente als individuelle Information beispielsweise den Firmennamen und/oder das Firmenlogo gespeichert haben.

[0072] Es ist außerdem bevorzugt, dass die cellulosebasierte Zusammensetzung der Erfindung zusätzlich Leime, Harze, Paraffine, Wachse, Füllstoffe, Kaolin, Talkum, Gips, Bariumsulfat, Kreide, Titanweiß,

Farbstoffe, Entschäumer, Dispergiermittel, Retentionsmittel, Flockungsmittel und/oder Netzmittel umfasst.

[0073] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer der beschriebenen cellulosebasierten Zusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

- a) Bereitstellung von optischen Elementen mit optisch anisotropen Eigenschaften und/oder mit lokal unterschiedlichen optisch anisotropen Bereichen und/oder mit abschnittsweise isotropen Bereichen
- b) Einarbeitung der optischen Elemente aus a) in eine cellulosebasierte Zusammensetzung.

[0074] Optische Elemente auf Basis von Polymer-Nanokompositen insbesondere Polymer-Nanokompositen umfassend Celluloseester wie zum Beispiel Cellulosetriacetat (CTA) lassen sich chemisch in cellulosebasierte Zusammensetzung, wie zum Beispiel Papier, integrieren. Dazu ist es bevorzugt, dass die zumindest bereichsweise anisotropen optischen Elemente mit orientierten formanisotropen metallischen Nanostäbchen oberflächenmodifiziert werden, zum Beispiel durch Esterhydrolyse. Bei bevorzugt gewählten Bedingungen findet eine Umwandlung von CTA zu Cellulose lediglich an der Oberfläche des Polymer-Nanokomposit-basierten optischen Elements statt. Die oberflächenmodifizierten CTA-Nanokomposite können anschließend mit einem Cellulosebrei vermischt werden. Nach der Entwässerung des Cellulosebreis kann dieser zu Papier verpresst werden. Da die Umwandlung von CTA zu Cellulose lediglich an der Oberfläche des Polymer-Nanokomposit-basierten optischen Elements stattgefunden hat und das oberflächenmodifizierte CTA-Nanokomposit daher im Inneren einen hydrophoben und nur an der Oberfläche einen hydrophilen Charakter besitzt, lassen sich die oberflächenmodifizierten Nanokomposit-basierten optischen Elemente über Wasserstoffbrückenbindungen in cellulosebasierte Zusammensetzungen wie beispielsweise Papier einbetten. Auf diese Weise wird es ermöglicht hydrophob beschichtete formanisotrope Metallnanopartikel chemisch in Papier zum Beispiel Geldscheine zu integrieren. Gegenüber der Einbettung hydrophiler Farbstoffe in Papier hat dies den Vorteil, dass die hydrophob eingebettete Partikel nicht mit Wasser ausgewaschen werden können und daher eine stabilere und dauerhafte Integration der Sicherheitsmerkmale erfolgt.

[0075] Je nach Größe des optischen Elements und Anwendungsbereich kann es bevorzugt sein, dass das optische Element vor der Einarbeitung in die cellulosebasierte Zusammensetzung zerkleinert wird.

[0076] Es ist außerdem bevorzugt, dass die optischen Elemente mit lokal unterschiedlichen optisch anisotropen Bereichen und/oder mit abschnittsweise isotropen Bereichen durch lokale Variation und/oder Zerstörung, bevorzugt durch Laserschreiben, Heißprägen und/oder Heißstempeln, der optischen Anisotropie innerhalb eines optischen Elements mit zumindest bereichsweise optisch anisotropen Eigenschaften enthaltend optisch anisotrope Metallnanopartikel bereitgestellt werden.

[0077] Durch Heißprägen, Heißstempeln und/oder Laserschreiben lässt sich die Anisotropie gezielt, also lokal, zerstören oder verändern. Die Zerstörung der Formanisotropie insbesondere der optischen Anisotropie beruht bevorzugt auf der Umwandlung von Metallnanostäbchen in kugelförmige oder nahezu kugelförmige Metallnanopartikel. Die Veränderung der Anisotropie beruht bevorzugt auf der Umwandlung der Metallnanostäbchen in kurze Metallnanostäbchen oder der Veränderung, bevorzugt Verkleinerung des Verhältnisses von Länge zu Durchmesser der Metallnanostäbchen. Ob eine Umwandlung zu kürzeren Metallnanostäbchen oder kugelförmigen Metallnanopartikel stattfindet hängt von der Energie des Lasers beziehungsweise der Temperatur des Prägestempels und von der Zeit der Bestrahlung beziehungsweise des Heißprägens ab und kann somit durch diese Faktoren beeinflusst werden. Durch gezielte (lokale) Zerstörung oder Variation der optischen Anisotropie des optischen Elements auf Basis eines Polymer-Nanokomposits lassen sich gezielt und lokal Informationen speichern. So können beispielsweise in anisotrope optische Elemente isotrope Bereiche oder Bereiche mit einer veränderten Anisotropie geschrieben und somit Informationen gespeichert werden. Auf diese Weise lassen sich Informationen zum Beispiel in Form von Barcodes, Binärcodes, Zahlen, Buchstaben, Worte, Firmennamen, Bilder, Logos, Firmenlogos in die optischen Elemente auf Basis eines Polymer-Nanokomposits einschreiben. Aus den zuvor optisch vollkommen anisotropen (dichroitischen) optischen Elementen enthaltend formanisotrope Metallnanopartikel in einem Polymer wird nach Temperaturbehandlung, bevorzugt durch Laserbestrahlung, Heißstempeln und/oder Heißprägung vorzugsweise mit einer Temperatur von 200° oder mehr ein optisches Element mit lokal unterschiedlichen optisch anisotropen Bereichen oder ein abschnittsweise optisch anisotropes (dichroitische) optisches Element.

[0078] Es ist weiterhin bevorzugt, dass die optischen Elemente mit zumindest bereichsweise optisch anisotropen Eigenschaften enthaltend formanisotrope Metallnanopartikel aus einer Polymerlösung und/oder Polymerschmelze hergestellt wird.

[0079] Während einiger Herstellungsmethoden von Polymer-Nanokompositen, wie zum Beispiel Exjec-

tion, Extrusionsspritzguss, Schichtherstellung durch Rakeln, Folienwalzen oder Faserspinnen wie beispielsweise Elektrosponnen, Nassspinnen oder Schmelzspinnen, kommt es bereits während der Herstellung aufgrund des mechanischen Stresses zur Orientierung der formanisotropen Metallnanopartikel innerhalb des Polymers. Es ist aber auch möglich formanisotrope Metallnanopartikel in einem Polymer-Nanokomposit im Nachhinein zu orientieren, bevorzugt durch mechanisches Recken des Polymer-Nanokomposits oder durch Photoorientierung der optisch anisotropen Metallnanopartikel.

[0080] Die Ausrichtung der Metallnanopartikel im Polymer kann insbesondere auch durch mechanischen Stress beispielsweise beim Rakeln eines Polymers aus einer Polymer-Nanokompositlösung beziehungsweise Polymer-Nanokompositenschmelze erfolgen. Außerdem kann die Ausrichtung und/oder Orientierung der Metallnanopartikel durch Pressen einer Polymer-Nanokompositlösung beziehungsweise Polymer-Nanokompositenschmelze durch eine Düse (z. B. beim Faserspinnen) oder Recken (Ziehen) des Polymer-Nanokomposits erfolgen.

[0081] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung die Verwendung einer beschriebenen cellulosebasierte Zusammensetzung als Sicherheits- und/oder Authentifizierungsmerkmal, bevorzugt als Sicherheitspapier, Sicherheitskarton, Sicherheitspappe, Sicherheitsverpackung, Geldschein, Dokument, Urkunde oder Bauteil oder Textil, Holz-Kunststoff-Komposit, Papier-Kunststoff-Komposit.

[0082] Ein Vorteil der Erfindung ist, dass die cellulosebasierte Zusammensetzung in unterschiedlichsten Produkten als ein solches Sicherheitslabel verwendet werden kann.

BEISPIELE

[0083] Die Erfindung wird nunmehr anhand von Beispielen und Figuren beschrieben, ohne jedoch auf diese beschränkt zu sein.

[0084] Fig. 1 zeigt optisch anisotrope optische Elemente **1** auf Basis eines Polymer-Nanokomposits eingebettet in eine cellulosebasierte Zusammensetzung **6**. Die optischen Elemente **1** umfassen formanisotrope Metallnanopartikel **2**.

[0085] Fig. 2 zeigt abschnittsweise anisotrope optische Elemente **3** auf Basis eines Polymer-Nanokomposits eingebettet in eine cellulosebasierte Zusammensetzung **6**. Die optischen Elemente **3** umfassen formanisotrope Metallnanopartikel **2** und optisch formisotrope Metallnanopartikel **4**.

[0086] Fig. 3 zeigt optische Elemente **7** auf Basis eines Polymer-Nanokomposits mit lokal unterschiedlichen optisch anisotropen Bereichen eingebettet in eine cellulosebasierte Zusammensetzung **6**. Die optischen Elemente **7** umfassen formanisotrope Metallnanopartikel **2** und formanisotrope Metallnanopartikel mit einem veränderten Verhältnis von Länge zu Durchmesser **5**.

[0087] Fig. 4 zeigt ein optisches Element **1** vor und nach dem Orientieren der formanisotropen Metallnanopartikel im Polymer. Die formanisotropen Metallnanopartikel **2** werden durch das Orientieren im Wesentlichen gleichgerichtet angeordnet, sodass das optische Element **1**, ein anisotropes optisches Element **1** wird.

[0088] Fig. 5 zeigt ein optisches Element mit metallischen Nanostäbchen (Gold Nanostäbchen) unter polarisiertem Licht gedreht zur Demonstration des Dichroismus

[0089] Fig. 6 zeigt ein optisch anisotropes optisches Elemente **1** auf Basis eines Polymer-Nanokomposits eingebettet in eine cellulosebasierte Zusammensetzung **6**. Außerdem sind in die cellulosebasierte Zusammensetzung **6** zwei optische Elemente **3** eingebettet, in welche Information eingeschrieben wurden, da die optischen Elemente neben den optisch formanisotrope Metallnanopartikel **2** auch optisch formisotrope Metallnanopartikel **4** in Form einer Eins beziehungsweise eines „C“ umfassen.

[0090] Fig. 7 zeigt eine cellulosebasierte Zusammensetzung **6**, welche drei optische Elemente **1**, **3**, **7** umfasst, von denen ein optisches Element **1** formanisotrope Metallnanopartikel umfasst, ein optisches Element formanisotrope Metallnanopartikel **2** und formisotrope Metallnanopartikel **4** umfasst und ein weiteres optisches Element **7** lokal unterschiedliche optisch anisotrope Bereiche umfasst.

[0091] Fig. 8 zeigt das UV/VIS-Spektrum von kugelförmigen und stäbchenförmigen metallischen Nanopartikeln zur Verdeutlichung der LSPR-Banden (Links)

[0092] Fig. 9 zeigt das UV/VIS-Spektrum von metallischen Nanostäbchen verschiedener Länge

[0093] Fig. 10 zeigt polarisierte UV/VIS-Spektren der dichroitischen Polymer-Nanokompositfasern/filme mit kürzeren orientierten optisch anisotropen metallischen Nanopartikeln (Gold Nanostäbchen mit einem Länge-zu-Durchmesser-Verhältnis von 2,1)

[0094] Fig. 11 zeigt polarisierte UV/VIS-Spektren der dichroitischen Polymer-Nanokompositfasern/filme mit längeren orientierten optisch anisotropen me-

tallischen Nanopartikeln (Gold Nanostäbchen mit einem Länge-zu-Durchmesser-Verhältnis von 3,2)

[0095] Fig. 12 zeigt ein Foto eines heißgeprägten Polymer-Nanokomposit-basierten optischen Elements, dass neben den optisch formanisotropen Metallnanopartikeln **2** nach dem Heißprägen auch optisch formisotrope Metallnanopartikel **4** in Form eines „C“ umfasst.

[0096] Fig. 13 zeigt die lokale Zerstörung der Anisotropie in einem optischen Element

[0097] Fig. 14 zeigt lokale Variation oder Zerstörung der Anisotropie

[0098] Fig. 15 zeigt eine heißgeprägtes Polymer-Nanokomposit(Cellulosetriacetat)-basiertes optisches Element, Foto an Tageslicht links, Anisotropie durch mechanischen Stress beim Ausrackeln der Polymer-Nanokompositlösung (siehe Polarisationsmikroskop aufnahmen mitte und rechts)

[0099] Fig. 16 zeigt UV/VIS-Spektren von heißgeprägten Regionen

[0100] Fig. 17 zeigt UV/VIS-Spektren von laserbestrahlten Regionen

Ausführungsbeispiel 1

[0101] Hydrophob beschichtete Gold Nanostäbchen wurden in einer 3,25 wt% CTA/CH₂Cl₂-Lösung mittels Ultraschall dispergiert und die Lösungen wurde auf ein Glassubstrat (~2 × 2 cm²) aufgetragen, verstrichen und auf einem Nivelliertisch bei Raumtemperatur trocknen gelassen, so dass ein Polymer-Nanokompositfilm entstand. Es wurden Polymer-Nanokomposite mit einem Gewichtsanteil von 0,3–6 wt % Gold Nanostäbchen hergestellt. Durch den mechanischen Stress war unter einem Polarisationsmikroskop bereits ein leichter Dichroismus zu erkennen. Um den Dichroismus zu verstärken ließen sich die Polymer-Nanokompositfilme bei Raumtemperatur mit einer Zugmaschine unter definierten Bedingungen recken (Zwick Universalprüfmaschine 1445, Kraftmessdose von 1 kN, pneumatischen Klemmen, Einspanndruck der Probe 1 cm × 2 cm von 6 bar, Prüfgeschwindigkeit 10 mm/min, Proben uniaxial gereckt um 50%, 100%, 150%, 200%).

[0102] Um die Anisotropie der erhaltenen optischen Elemente (Polymer-Nanokompositfolie/faser) lokal zu variieren/zerstören und somit Informationen einzuschreiben, kann die Faser/Folie entweder mit einem Heißprägestempel oder einem Laser behandelt werden.

[0103] In die Polymer-Nanokompositfolie kann ein (bspw. 200°C) heißer Metallstempel eingepresst wer-

den, wodurch die Anisotropie je nach Länge/Durchmesser-Verhältnis der Nanostäbchen an der heißgeprägten Stelle verändert bzw. zerstört wird. Gold Nanostäbchen mit einem Länge/Durchmesser-Verhältnis von ~2 wandelten sich bereits nach 3 s in kugelförmige Gold Nanopartikel um, wohingegen Nanostäbchen mit einem Länge/Durchmesser-Verhältnis von 3,2 zunächst kürzere Gold Nanostäbchen ausbildeten (30 s, 60 s, 90 s) und sich nach längerer Temperatureinwirkung ebenfalls in kugelförmige Gold Nanopartikel umwandelten.

[0104] Ebenso kann für die lokale Variation oder Zerstörung der Anisotropie ein gepulster Laser verwendet werden. Welcher Laser mit welcher Anregungswellenlänge verwendet wird, richtet sich danach wo die jeweiligen metallischen Nanostäbchen absorbieren (insbesondere Absorption longitudinale LSPR. Für Gold Nanostäbchen mit LSPR Absorption im Infraroten kann bspw. ein ND:YAG Laser (1064 nm, Einzelpuls < 10 ns, Energie 850 mJ) verwendet werden. Für Gold Nanostäbchen mit einer LSPR-Absorption im sichtbaren oder nahinfraroten Bereich kann auch ein einstellbarer (690–1000 nm) gepulster Ti:Sapphir Laser (Puls 100 fs, Wiederholrate 80 MHz, 0, 15 nJ, 10 ms Bestrahlung) benutzt werden. Für Silber Nanostäbchen kann bspw. ein gepulster Excimer Laser (530 nm, 15 ns Puls, 12 mJ) verwendet werden.

[0105] Die optischen Elemente wurden in kleine Stücke (1 mm × 2 mm × 30 µm) geschnitten und in einer 0.1 M NaOH-Lösung 15 h oberflächenmodifiziert (alkalische Esterhydrolyse). Die Nanokompositstücke wurden mit Wasser gewaschen und mit einer wässrigen Lösung mit je 1 wt% Cellulosefasern (Cordenka® RT 700) und Binde/Klebstoff (hier PVA) vermischt. Die Lösung wurde über eine Fritte abfiltriert und der erhaltende Cellulosefilm in einer Presse (5 min mit 5 bar bei optional 100°C) zu Papier verpresst. Der Anteil an Polymer-Nanokomposite in Cellulose bezogen auf die Trockenmasse betrug 1, 5 wt%. Es konnten im Labormaßstab Papiersichten mit Schichtdicken von 150–250 µm hergestellt werden. Zum Vergleich handelsübliches Papier hat eine Schichtdicke von ~100 µm.

Ausführungsbeispiel 2

[0106] In einem weiteren Beispiel wurden formanisotrope Metallnanopartikel in eine Polymerlösung oder Polymerschmelze bei gleichzeitiger und/oder anschließender Orientierung der formanisotropen Metallnanopartikel eingearbeitet. Wahlweise fand eine Oberflächenmodifizierung durch Hydrolyse des Polymer-Nanokomposits statt. Das (oberflächenmodifizierte) anisotrope optische Element auf Basis des Polymer-Nanokomposits wurde dann in eine cellulosebasierte Zusammensetzung eingearbeitet.

Ausführungsbeispiel 3

[0107] In einem weiteren Versuch wurden die folgenden Schritte durchgeführt:

- Einarbeitung formanisotroper metallischer Nanopartikeln in Polymerlösung oder Polymer-schmelze
- Herstellung eines Polymer-Nanokomposits aus dieser Lösung oder Schmelze
- Orientierung der formanisotropen Metallnanopartikel im Polymer-Nanokomposits insbesondere durch mechanischen Stress oder durch Photoorientierung
- wahlweise Oberflächenmodifizierung und/oder Zerkleinern des Polymer-Nanokomposit basierten optischen Elements
- Einarbeitung des optisch Elements in Cellulosebrei
- Entwässerung des Cellulosebreis

[0108] Photoorientierung setzt voraus, dass an die Metallnanopartikeloberfläche oder an die Cellulose photoorientierbare Gruppen wie beispielsweise Azobenzengruppen gekoppelt sind.

Ausführungsbeispiel 4

[0109] In einem weiteren Versuch wurden Polymer-Nanokomposite aus einer Polymerlösung hergestellt. Hierbei wurden die folgenden Schritte durchgeführt:

- Einarbeitung formanisotroper Metallnanopartikel in eine Polymerlösung insbesondere Celluloseester-Lösung vorzugsweise Cellulose-triacetat-lösung
- Herstellung eines Polymer-Nanokomposits aus dieser Lösung
- Orientierung der formanisotropen Metallnanopartikel innerhalb des Polymer-Nanokomposits während oder nach Ausbildung des Polymer-Nanokomposits
- wahlweise Oberflächenmodifizierung und/oder Zerkleinerung des so hergestellten optischen Elements
- Einarbeitung der optisch anisotropen optischen Elemente in Cellulosebrei
- Entwässerung des Cellulosebreis

Ausführungsbeispiel 5

[0110] In einem weiteren Versuch wurden Polymer-Nanokomposit aus einer Polymerschmelze hergestellt. Hierbei wurden die folgenden Schritte durchgeführt:

- Einarbeitung formanisotroper Metallnanopartikel in eine Polymerschmelze
- Herstellung eines Polymer-Nanokomposits aus dieser Schmelze
- Orientierung der formanisotropen Metallnanopartikel innerhalb des Polymer-Nanokomposits

– wahlweise Oberflächenmodifizierung und/oder Zerkleinerung des so hergestellten optischen Elements

- Einarbeitung des orientierten anisotropen optischen Elements auf Basis des Polymer-Nanokomposits in Cellulosebrei
- Entwässerung des Cellulosebreis

Ausführungsbeispiel 6

[0111] In einem weiteren Versuch wurden die folgenden Schritte durchgeführt:

- Einarbeitung formanisotroper Metallnanopartikel insbesondere Gold oder Silber Nanostäbchen in eine Celluloseester-Lösung vorzugsweise Cellulose-triacetat-lösung
- Herstellung eines Celluloseester-Nanokomposits aus dieser Lösung enthaltend 0,1–10 Gew.-% formanisotrope Metallnanopartikel
- Orientierung der formanisotropen Metallnanopartikel innerhalb des Polymer-Nanokomposits
- Oberflächenhydrolyse des Celluloseester-Nanokomposits
- wahlweise Zerkleinerung des Celluloseester-Nanokompositfilmsbasierten optischen Elements) vor oder nach der Oberflächenhydrolyse
- Einarbeitung des oberflächenmodifizierten optisch anisotropen Celluloseester-Nanokomposits in Cellulosebrei
- Entwässerung des Cellulosebreis

Ausführungsbeispiel 7

[0112] In einem weiteren Versuch fand eine naschemische Einarbeitung in cellulosebasierte Zusammensetzung beispielsweise Papier statt. Hierbei wurden die folgenden Schritte durchgeführt:

- Einarbeitung optisch anisotroper optischer Elemente oder optischer Elemente mit lokal unterschiedlichen optisch anisotropen Bereichen oder mit abschnittsweise optisch anisotropen Bereichen enthaltend formanisotrope Metallnanopartikel insbesondere Metallnanostäbchen (Gold Nanostäbchen, Silber Nanostäbchen) in Cellulose-Brei
- Entwässerung des Cellulosebreis

[0113] Die optischen Elemente basieren hierbei bevorzugt auf (oberflächenmodifizierten) Celluloseester-Nanokompositen und besonders bevorzugt (oberflächenmodifizierten) Cellulose-triacetat-Nanokompositen.

[0114] Die Entwässerung des Cellulosebreis findet vorzugsweise durch Trocknung bei Raumtemperatur, durch Erhitzen oder durch Anlegen eines Druckes statt.

[0115] Der Cellulosebrei kann neben Cellulosefasern auch Bindemittel, Leime, Weißmacher oder

sonstige Zusätze (beispielsweise Kaolin, Talkum, Gips, Bariumsulfat, Kreide, Farbstoffe), die zur jeweiligen Papierherstellung nötig sind, enthalten.

Ausführungsbeispiel 8

[0116] In einem weiteren Versuch fand eine trockenchemische Einarbeitung in cellulosebasierte Zusammensetzung beispielsweise Papier statt. Hierbei wurden die folgenden Schritte durchgeführt:

- Verspinnen oder Verpressen der optisch anisotropen optischen Elemente auf Basis von Polymer-Nanokomposit(fasern)en oder der optischen Elemente auf Basis von Polymer-Nanokomposit(fasern)en mit lokal unterschiedlichen optisch anisotropen Bereichen oder abschnittsweise anisotropen Bereichen enthaltend formanisotrope Metallnanopartikel insbesondere Metallnanostäbchen mit Cellulosefasern oder Cellulosefaserderivaten.

Bezugszeichenliste

- 1 Polymer-Nanokomposit-basiertes optisches Element mit formanisotropen Nanopartikeln
- 2 formanisotroper Nanopartikel
- 3 Polymer-Nanokomposit-basiertes optisches Element mit formanisotropen und formisotropen Nanopartikeln
- 4 formisotroper Nanopartikel
- 5 formanisotroper Nanopartikel mit einem veränderten Verhältnis von Länge zu Durchmesser
- 6 cellulosebasierte Zusammensetzung
- 7 Polymer-Nanokomposit-basiertes optisches Element mit unterschiedlichen formanisotropen Nanopartikeln

Patentansprüche

1. Cellulosebasierte Zusammensetzung (6) umfassend cellulosebasierte Fasern und mindestens ein optisches Element (1, 3, 7), **dadurch gekennzeichnet**, dass das optische Element (1, 3, 7) auf Basis eines Polymer-Nanokomposits formanisotrope Metallnanopartikel (2, 5) umfasst, die hydrophob beschichtet sind, wobei die Metallnanopartikel (2, 5) im Polymer so ausgerichtet sind, dass das optische Element (1, 3, 7) zumindest bereichsweise optisch anisotrope Eigenschaften aufweist und wobei das Polymer des Polymer-Nanokomposits Cellulose und/oder ein Cellulosederivat umfasst.

2. Cellulosebasierte Zusammensetzung (6) gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die zumindest bereichsweise optisch anisotropen Eigenschaften dichroitische Eigenschaften, mit einem Dichroismus von $D = 0,1$ bis 1 sind.

3. Cellulosebasierte Zusammensetzung (6) gemäß Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Dichroismus 0,4 bis 0,9 beträgt.

4. Cellulosebasierte Zusammensetzung (6) gemäß Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Dichroismus 0,5 bis 0,8 beträgt.

5. Cellulosebasierte Zusammensetzung (6) gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass mindestens ein optisches Element (3, 7) zusätzlich formisotrope Metallnanopartikel (4) und/oder weitere formanisotrope Metallnanopartikel (5) mit einem anderen Verhältnis von Länge zu Durchmesser umfasst, in der Art, dass das mindestens eine optisches Element (3, 7) mindestens eine Information trägt, wobei die formisotropen und/oder die weiteren formanisotrope Metallnanopartikel hydrophob beschichtet sind.

6. Cellulosebasierte Zusammensetzung (6) gemäß dem vorhergehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Information in Form eines Barcodes, Binärcodes, Firmenlogos, Firmennamens, einer Zahl, eines Symbols, eines Buchstabens, eines Wortes, eines Bildes, Logos oder Kombinationen dieser vorliegt.

7. Cellulosebasierte Zusammensetzung (6) gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die formanisotropen Metallnanopartikel (2) ein Verhältnis von Länge zu Durchmesser von > 1 und eine Länge von 5 bis 100 nm und einen Durchmesser von > 2 nm aufweisen.

8. Cellulosebasierte Zusammensetzung gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das optische Element (1, 3, 7) eine Dicke von $> 20 \mu\text{m}$ aufweist und die cellulosebasierte Zusammensetzung (6) eine Dicke größer und/oder gleich der Dicke des optischen Elements (1, 3, 7) aufweist.

9. Cellulosebasierte Zusammensetzung (6) gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Metallnanopartikel (2, 4, 5) Gold, Silber, Kupfer, Platin, Palladium oder Nickel umfassen.

10. Cellulosebasierte Zusammensetzung (6) gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass in mindestens einem optischen Element (1, 3, 7) unterschiedliche Metallnanopartikel enthalten sind, wobei sich die Metallnanopartikel (2, 4, 5) durch ihr Material unterscheiden.

11. Cellulosebasierte Zusammensetzung (6) gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer des Polymer-Nanokomposits ein Celluloseester umfasst und die cellulosebasierten Fasern Cellulose und/oder Cellulosefaserderivate umfassen, wobei die cellulosebasierten Fasern aus Regeneratfasern, Chemiefasern oder Naturfasern gebildet sind.

12. Cellulosebasierte Zusammensetzung (6) gemäß dem vorhergehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Celluloseester ein Celluloseacetat ist und/oder die Cellulose und/oder Cellulosefaserderivate ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Hemicellulose, Viskose, Modal, Cupro, Lyocell, Acetyllulose, Celluloseacetat und/oder Naturfasern Holzfasern oder Baumwollfasern sind.

13. Verfahren zur Herstellung einer cellulosebasierten Zusammensetzung (6) gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:
a) Bereitstellung von optischen Elementen mit optisch anisotropen Eigenschaften (1) und/oder mit lokal unterschiedlichen optisch anisotropen Bereichen (7) und/oder mit abschnittsweise isotropen Bereichen (3)
b) Einarbeitung der optischen Elemente (1, 3, 7) aus a) in eine cellulosebasierte Zusammensetzung.

14. Verfahren gemäß dem vorhergehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet**, dass die optischen Elemente mit lokal unterschiedlichen optisch anisotropen Bereichen (7) und/oder mit abschnittsweise isotropen Bereichen (3) durch lokale Variation und/oder Zerstörung der optischen Anisotropie von optischen Elementen mit optisch anisotropen Eigenschaften (1) enthaltend formanisotrope Metallnanopartikel (2) bereitgestellt werden.

15. Verfahren gemäß dem vorhergehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet**, dass die lokale Variation und/oder Zerstörung der optischen Anisotropie durch Laserschreiben, Heißprägen und/oder Heißstempeln erfolgt.

16. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 13 bis 15, **dadurch gekennzeichnet**, dass das optische Element (1, 3, 7) mit zumindest bereichsweise optisch anisotropen Eigenschaften enthaltend formanisotrope Metallnanopartikel (2, 5) aus einer Polymerlösung und/oder Polymerschmelze hergestellt wird.

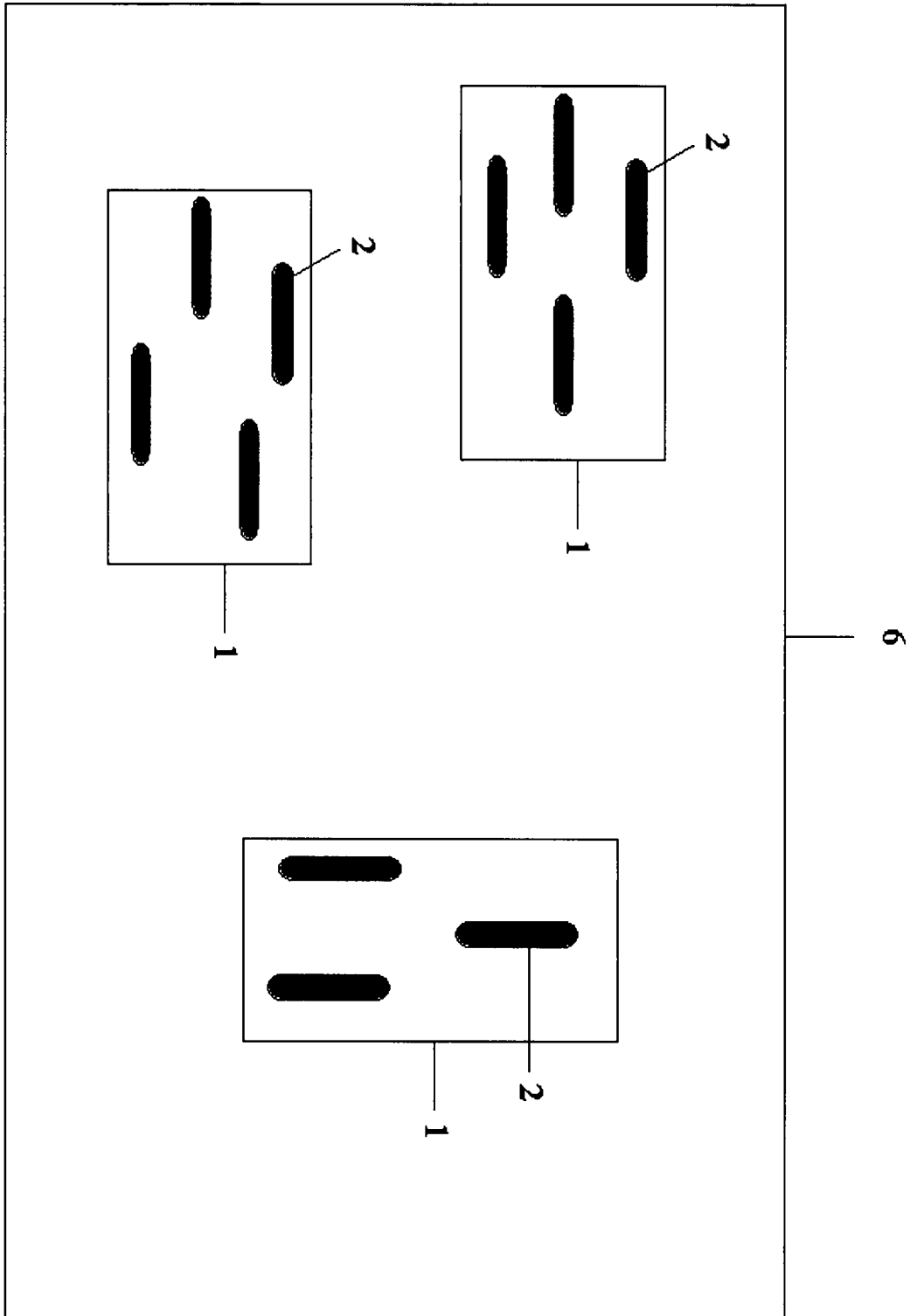
17. Verwendung einer cellulosebasierten Zusammensetzung (6) gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12 als Sicherheits- und/oder Authentifizierungsmerkmal.

18. Verwendung nach dem vorhergehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Authentifizierungsmerkmal ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Sicherheitspapier, Sicherheitskarton, Sicherheitspappe, Sicherheitsverpackung, Geldschein, Dokument, Urkunde oder Bauteil oder Textil, Holz-Kunststoff-Komposit, Papier-Kunststoff-Komposit.

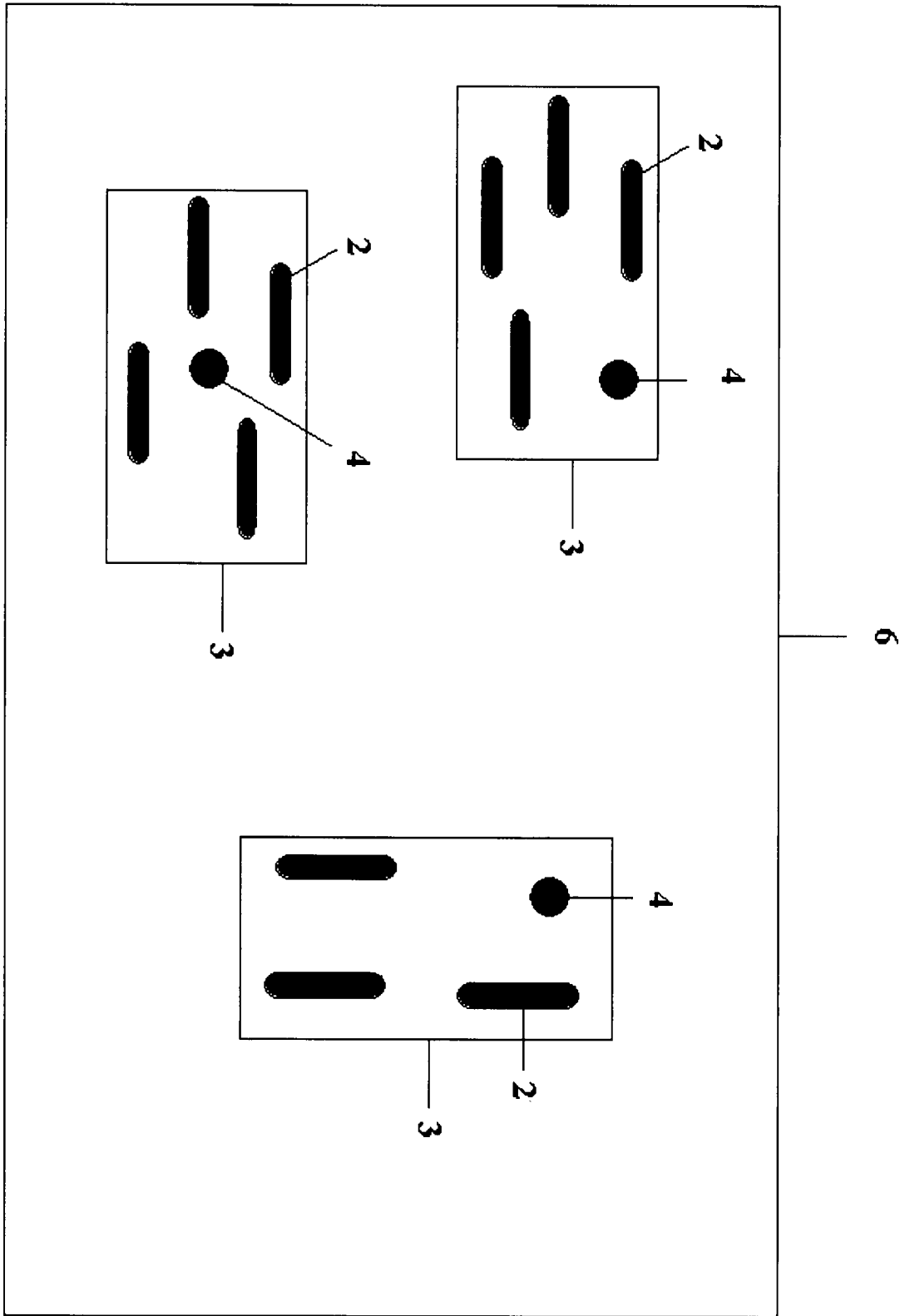
Es folgen 17 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

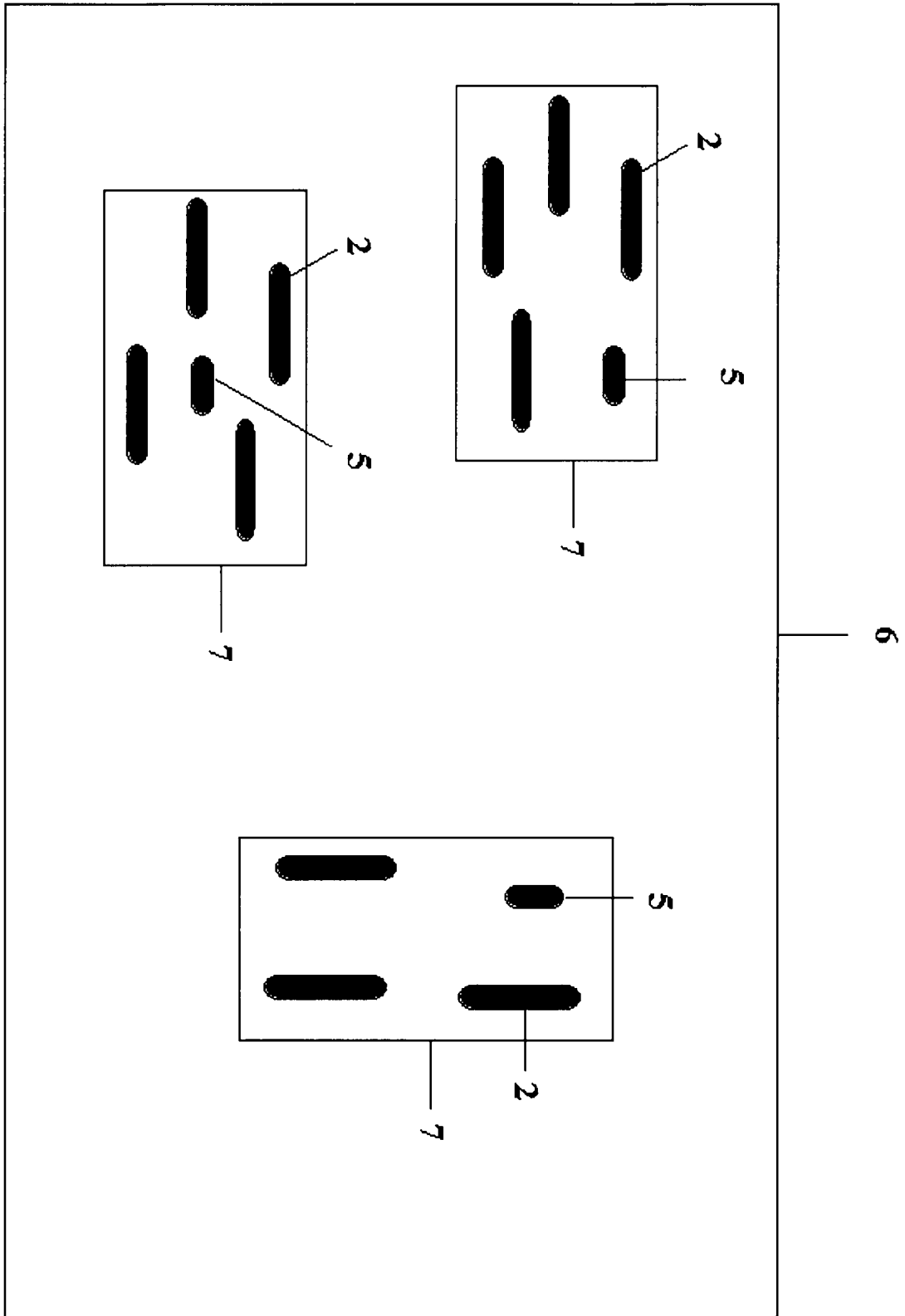
Figur 1:



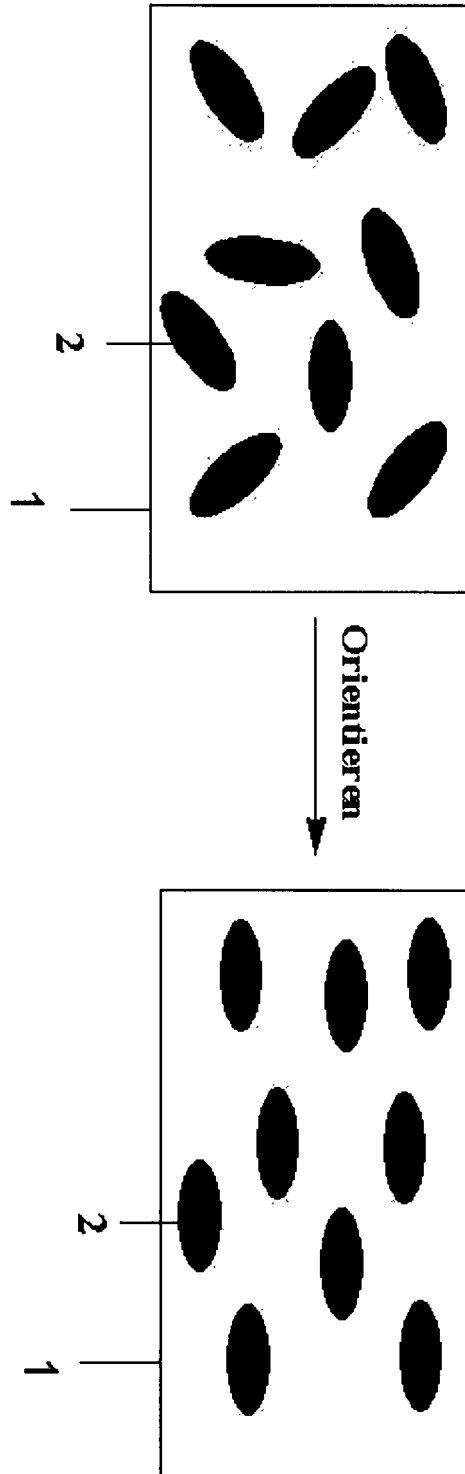
Figur 2:



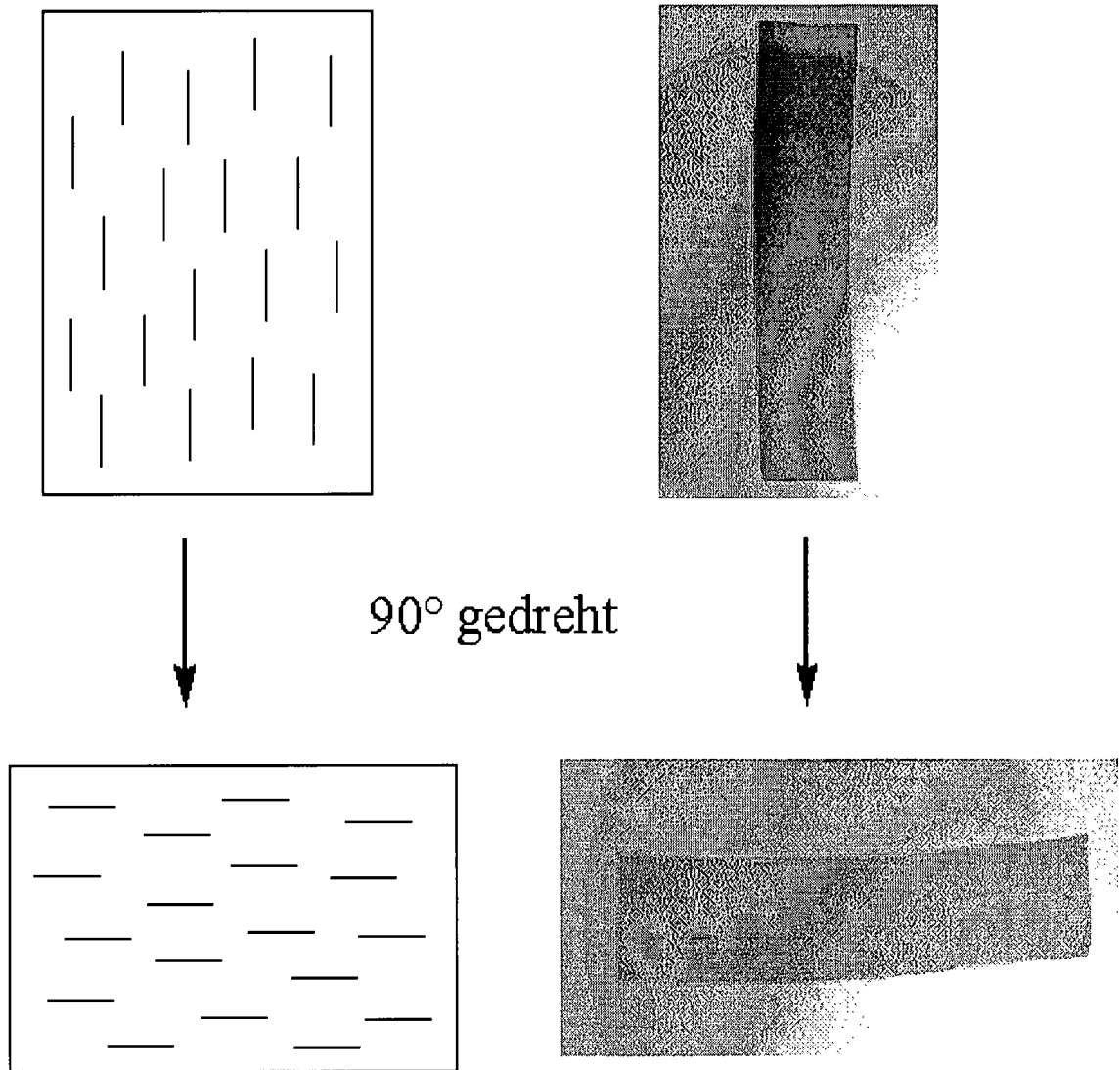
Figur 3:



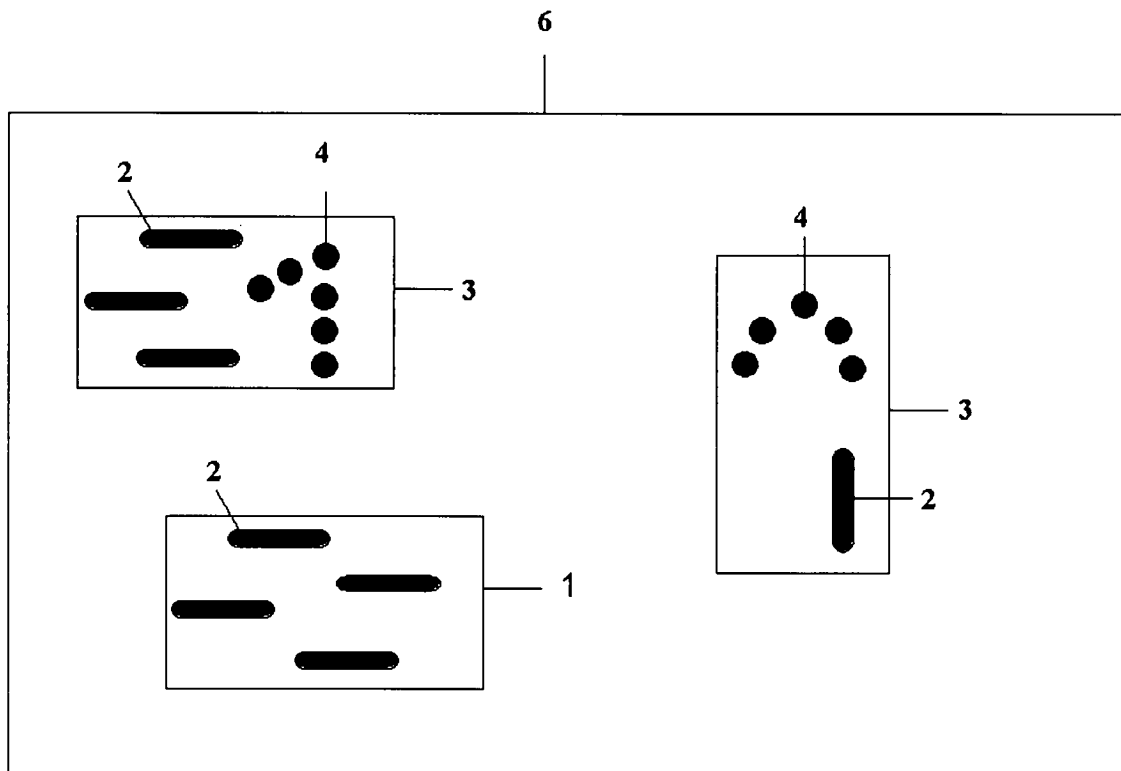
Figur 4:



Figur 5:



Figur 6:



Figur 7:

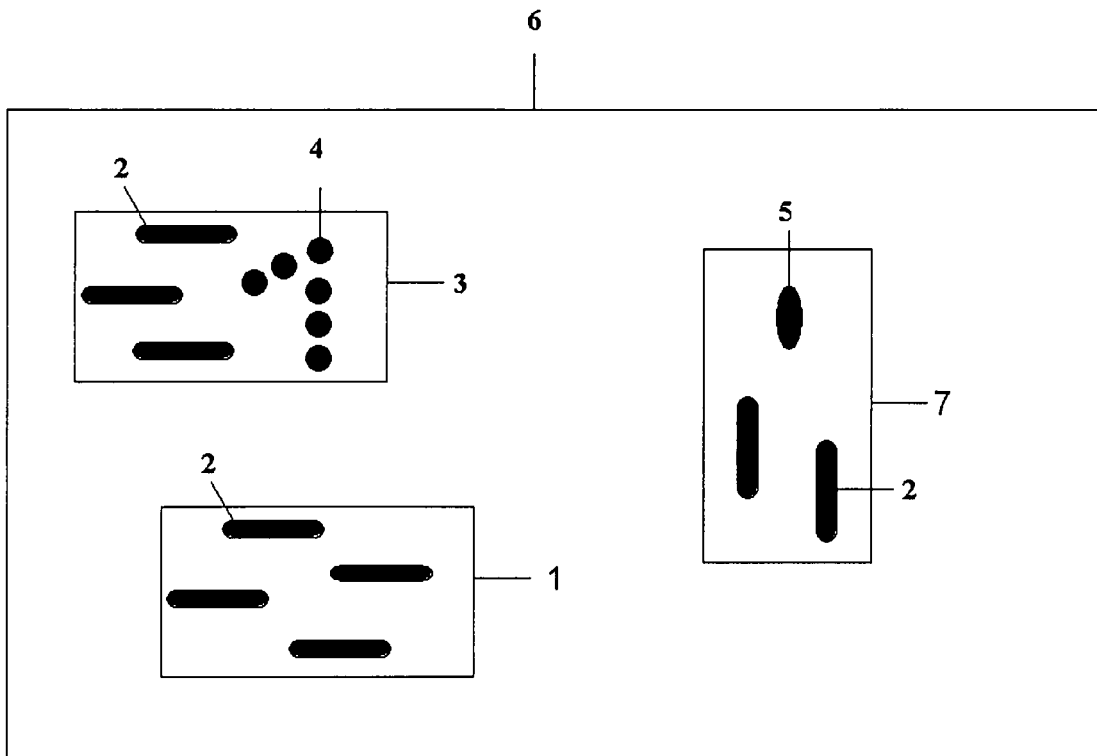


Fig.8:

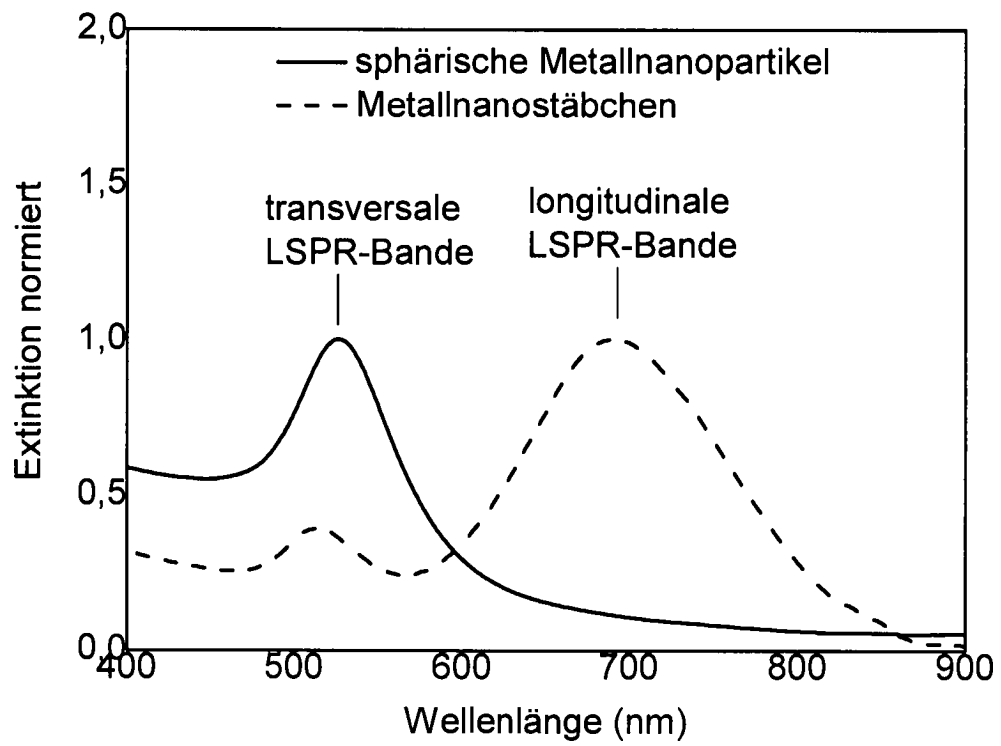
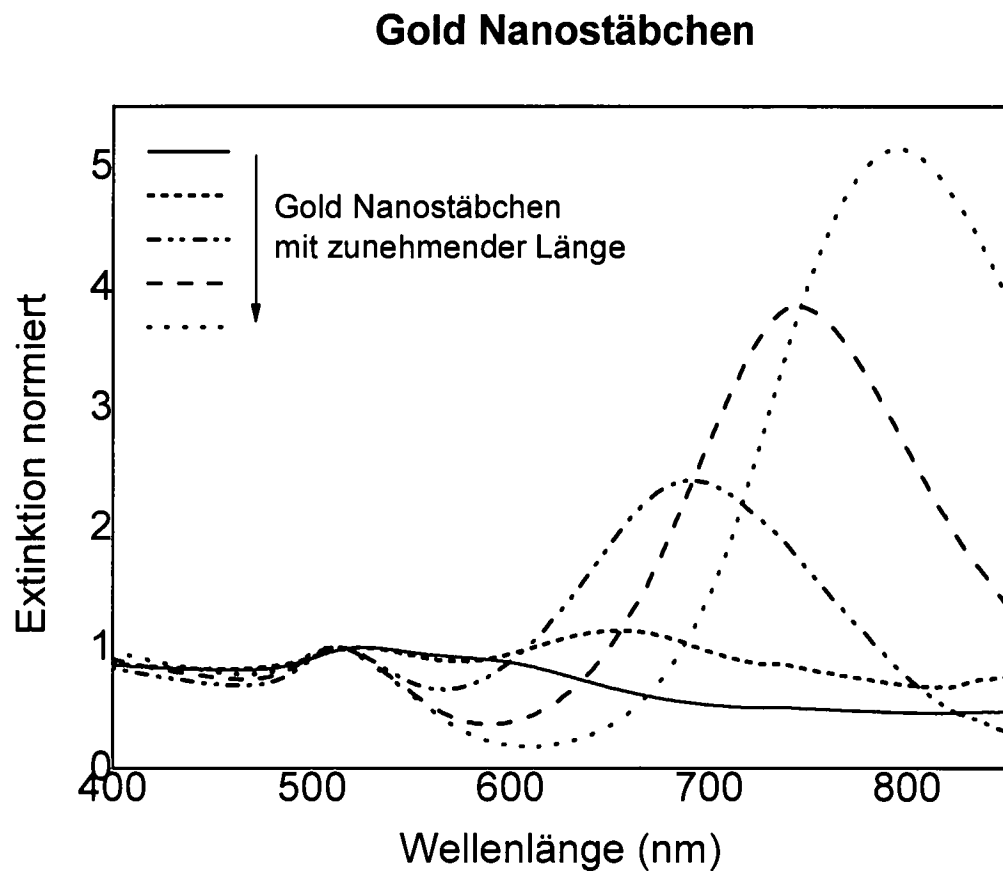
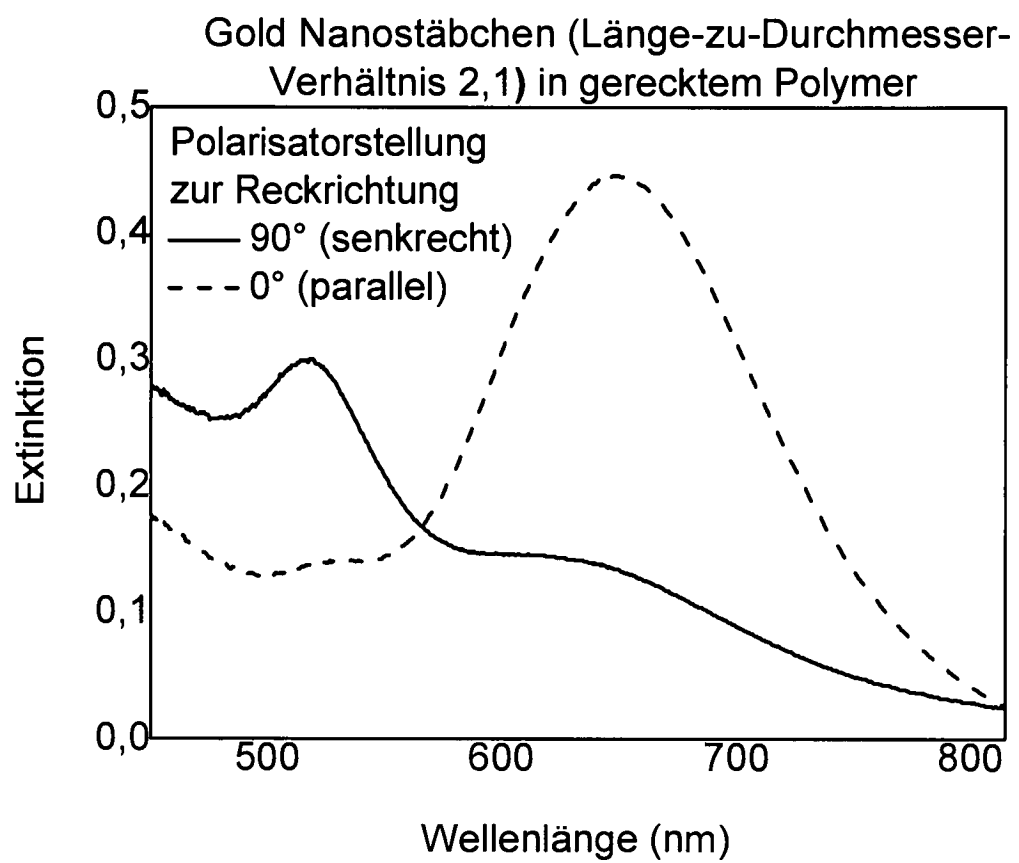


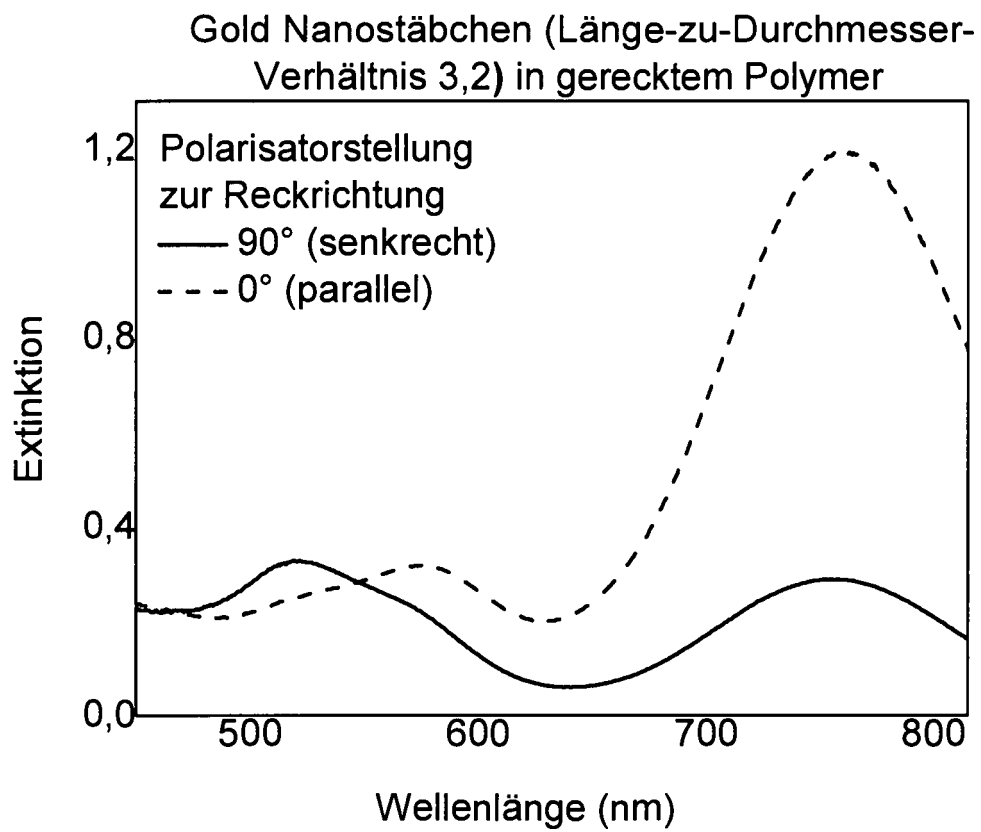
Fig. 9:



Figur 10:



Figur 11:



Figur 12:

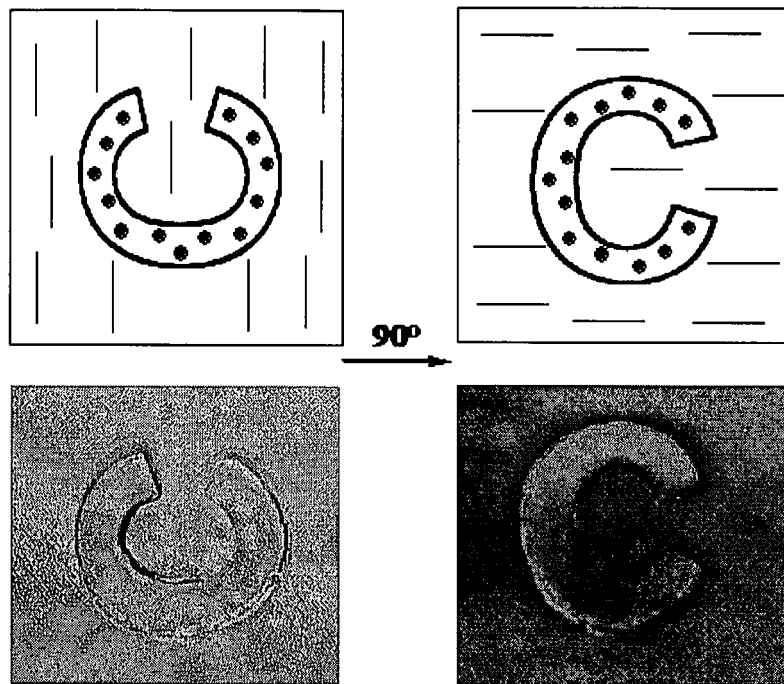
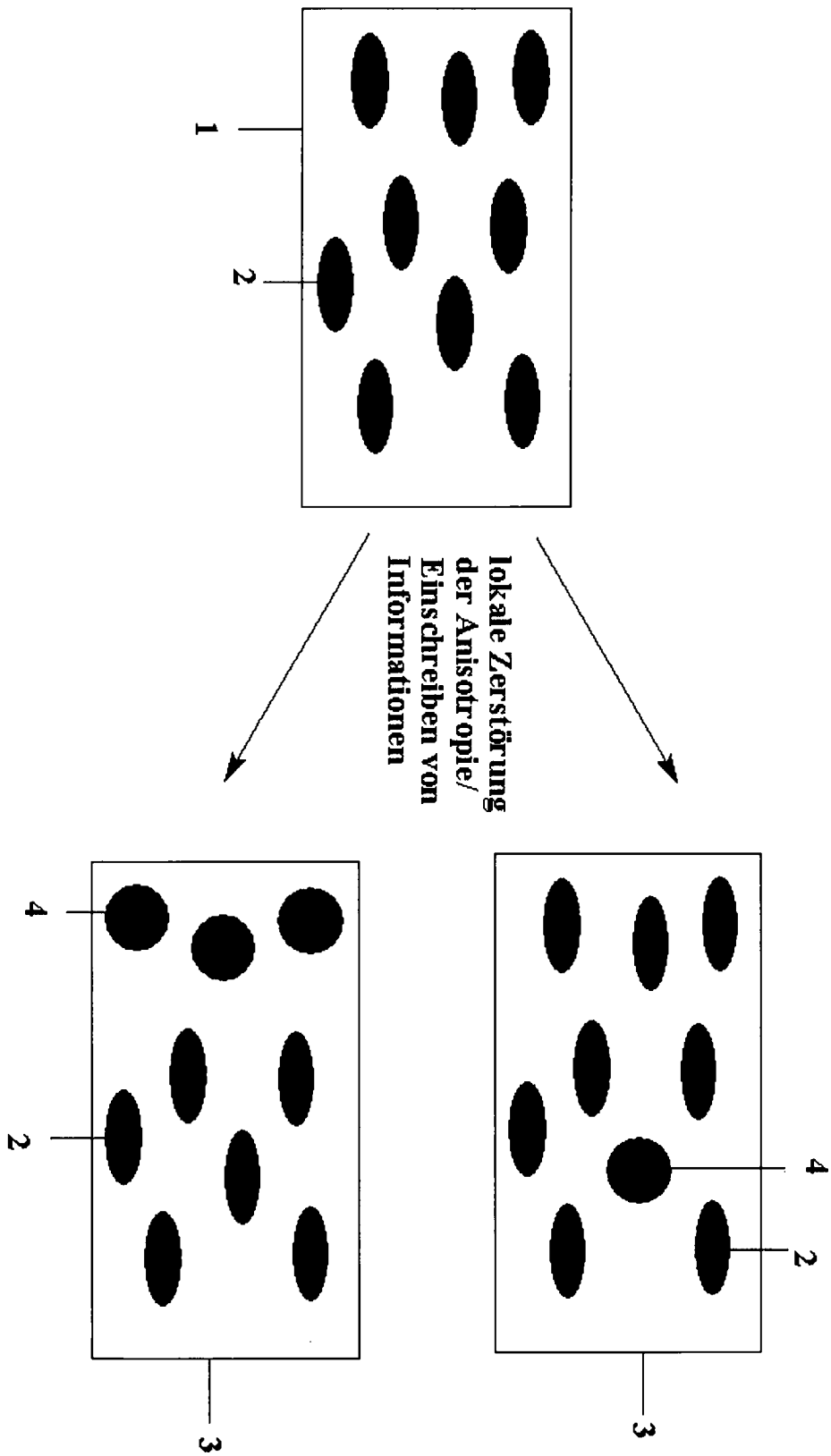
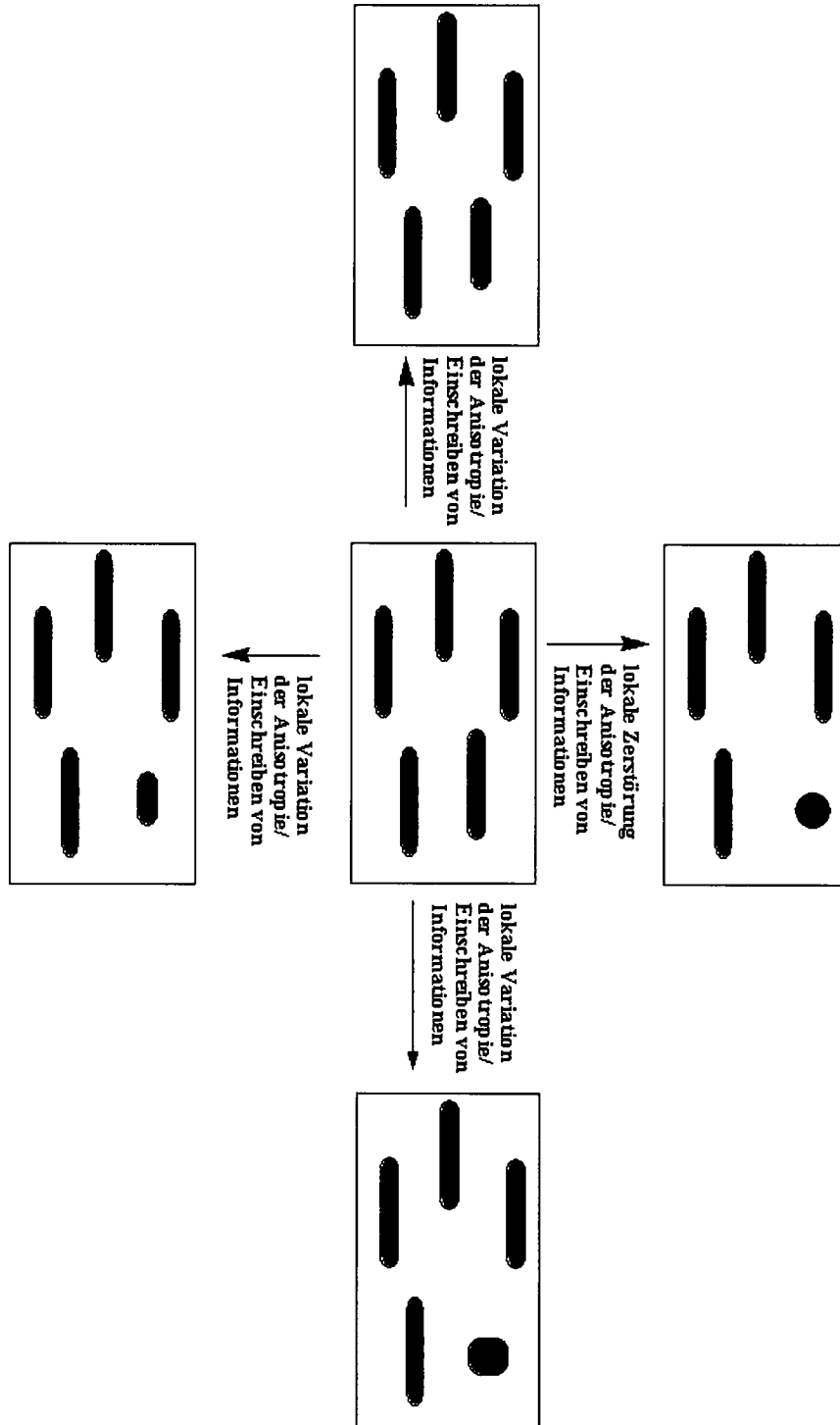


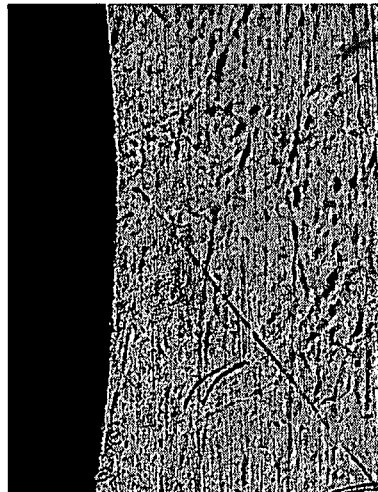
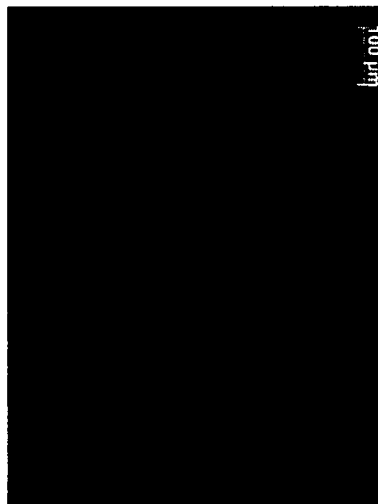
Fig. 13



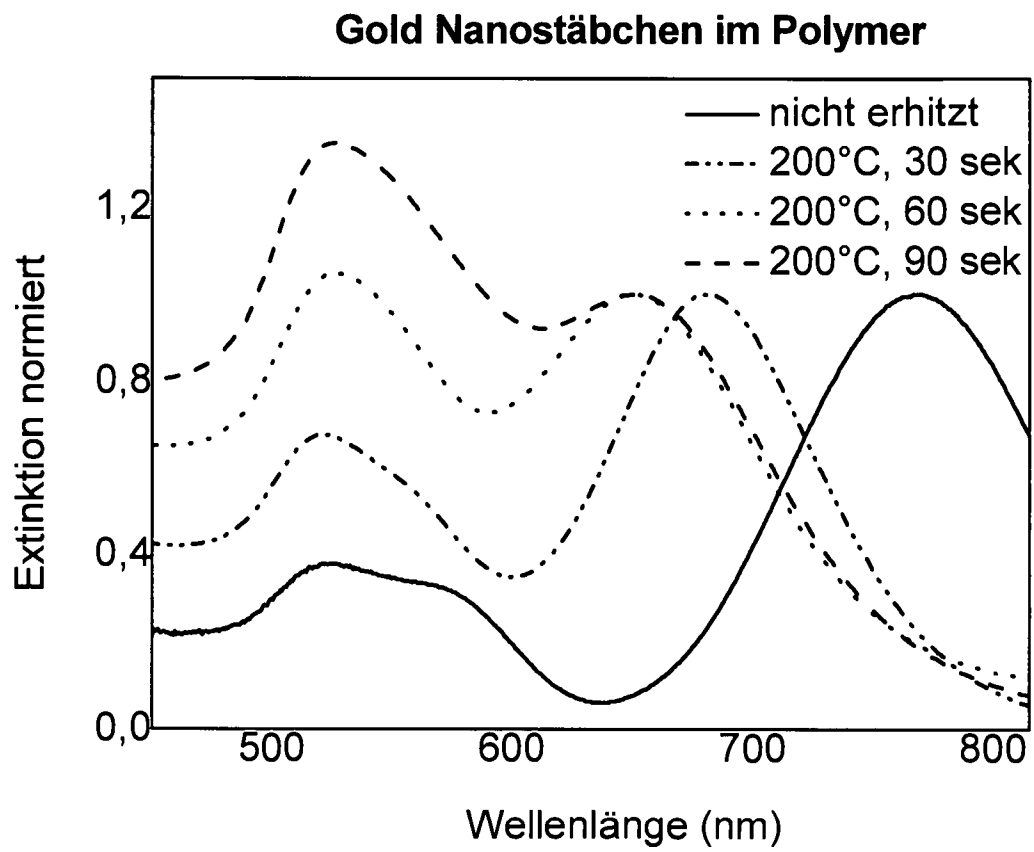
Figur 14:



Figur 15:



Figur 16:



Figur 17:

