



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 407 084

51 Int. Cl.:

B41M 5/24 (2006.01) B41M 7/00 (2006.01) B42D 15/10 (2006.01) B41M 3/14 (2006.01)

(12)

# TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 10.10.2009 E 09778880 (6)
 (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 20.03.2013 EP 2349733

(54) Título: Tarjetas de ID con capacidad de escritura por grabado con láser bloqueada

(30) Prioridad:

23.10.2008 EP 08018547

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 11.06.2013

73) Titular/es:

BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH (100.0%) Alfred-Nobel-Strasse 10 40789 Monheim, DE

(72) Inventor/es:

PUDLEINER, HEINZ; YESILDAG, MEHMET-CENGIZ; TZIOVARAS, GEORGIOS y POPHUSEN, DIRK

(74) Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario** 

#### **DESCRIPCIÓN**

Tarjetas de ID con capacidad de escritura por grabado con láser bloqueada

5

10

15

30

Son objeto de la invención estructuras de capas para tarjetas de ID que pueden escribirse por grabado con láser que presentan una capa adicional que, después del grabado con láser, se aplica sobre el cuerpo de tarjeta y que limita o impide completamente la escritura posterior de la tarjeta por medio de grabado con láser y con ello la falsificación de la información de identificación contenida, así como un procedimiento para el bloqueo de la capacidad de escritura por grabado con láser de estructuras de capas inscritas por grabado con láser.

La escritura de láminas de plástico por medio de grabado con láser es una etapa importante en la producción de materiales compuestos de lámina. Los materiales compuestos de lámina de este tipo desempeñan un gran papel, por ejemplo, para documentos de identificación tales como pasaportes, carnés de identidad, tarjetas de ID o tarjetas de crédito. La personalización blanco / negro de tarjetas por medio de grabado con láser, es decir, la aplicación de palabras escritas o representaciones tales como fotografías en blanco / negro se conoce en general. En general, la personalización por medio de grabado con láser se caracteriza en particular por su alta seguridad frente a la falsificación. La imagen se genera en el interior de la tarjeta, de modo que no es posible una eliminación de la imagen y la creación de una nueva imagen. Una separación de las tarjetas en sus capas individuales para llegar a la capa de láser, en el caso de tarjetas que se han producido completamente a partir de policarbonato, no es posible.

Las tarjetas de plástico se producen normalmente mediante laminación de varias láminas. Para poder realizar la personalización de la tarjeta por medio de grabado con láser, se laminan láminas dotadas de aditivos sensibles al láser por completo en las capas externas de la estructura de tarjeta de múltiples capas.

Tras la laminación de los cuerpos de tarjeta se marcan con láser, es decir, se graban en la tarjeta, los datos personales en forma de información de texto y/o información de imagen. A continuación la capa de lámina cargada con aditivos de láser permanece en cambio además activa y puede dotarse también aún posteriormente de datos adicionales y, con ello modificarse en cuanto al contenido. Esta posibilidad abre el potencial de la falsificación posterior de documentos de identificación, a continuación denominados documentos de ID, mediante la introducción de datos e información de imagen.

El documento WO 2003/055638 da a conocer un documento de identificación en el que en una capa que puede grabarse con láser se introduce información de seguridad por medio de grabado con láser, tratándose de una capa de cubrición, es decir la superficie del documento de identificación. Si bien una capa adicional escrita en la misma sirve para la protección de la información impresa y posiblemente también marcada con láser, en cambio se trata a este respecto de una producción del daño mecánico por raspado o rayado.

El documento US 2004/0198858 A1 describe una estructura de capas que puede escribirse con láser que puede contener también una capa de material laminado impermeable para radiación láser, es decir, impermeable para radiación IR. No obstante, través de la composición de esta capa de material laminado no se da a conocer ninguna información adicional.

35 El documento DE 10 2007 024298 B3 da a conocer una estructura multicapa para documentos de seguridad, en los que dado el caso se introduce información luminiscente mediante generación por láser en capas adecuadas para ello y adicionalmente una capa de metalización que puede escribirse por láser así como un sellado de protección contra arañazos.

Por lo tanto, existía la necesidad de bloquear o al menos limitar fuertemente la provisión posterior de información de tales materiales compuestos de lámina de varias capas por medio de grabado con láser y de este modo aumentar la seguridad frente a la falsificación de documentos de seguridad, preferentemente documentos de ID.

El objetivo en el que se basaba la presente invención consistía por consiguiente en hallar materiales compuestos de láminas de varias capas, en los que la capacidad de escritura posterior por medio de grabado con láser esté fuertemente reducida o completamente bloqueada.

Este objetivo se solucionó según la invención porque una estructura de capas inscrita por grabado con láser tras la inscripción por medio de grabado con láser se dota de al menos una capa de cubrición que refleja o que absorbe la radiación IR en parte de su superficie o en toda su superficie, conteniendo la capa de cubrición que refleja o absorbe la radiación IR en parte de su superficie o en toda su superficie al menos un aditivo absorbente de IR o consistiendo en una estructura multicapa.

En el documento US 2005/0259326A1 se describe el uso de láminas ópticas de múltiples capas, que reflejan la luz IR, en tarjetas. Las capas de reflexión de IR se disponen dentro del material compuesto de lámina, es decir entre al menos dos capas de polímero adicionales en la tarjeta, para permitir un reconocimiento de tarjeta por medio de reflexión de radiación IR. A este respecto se trata de las denominadas tarjetas de VLT (visible light transmissive). Un uso de láminas que reflejan IR como capas de cubrición para el bloqueo de la capacidad de escritura por grabado con láser se describe en esta solicitud.

Por lo tanto, es objeto de la presente invención una estructura de capas inscrita por grabado con láser que contiene al menos una capa de plástico termoplástico que puede inscribirse por medio de grabado con láser y una capa de cubrición que refleja o absorbe la radiación IR en parte de su superficie o en toda su superficie, conteniendo la capa de cubrición que refleja o absorbe la radiación IR en parte de su superficie o en toda su superficie al menos un aditivo absorbente de IR o consistiendo en una estructura multicapa.

La inscripción de láminas de plástico por medio de grabado con láser se denomina en el mundo técnico y también en lo sucesivo de forma abreviada como inscripción con láser. Por consiguiente, en lo sucesivo, por la expresión "inscrito con láser" ha de entenderse inscrito por medio de grabado con láser. El procedimiento del grabado con láser es conocido para el experto y no ha de confundirse con la impresión por medio de impresoras láser.

- Preferentemente la capa de plástico termoplástico que puede inscribirse por medio de grabado con láser contiene al menos un aditivo sensible al láser. El aditivo sensible al láser puede ser adecuado tanto para la inscripción por grabado con láser de inscripciones claras sobre fondo oscuro, de inscripciones oscuras sobre fondo claro o también de inscripciones de color. Se prefieren aditivos sensibles al láser para la inscripción para inscripción por grabado con láser de oscuro sobre fondo claro.
- Como aditivos sensibles al láser se tienen en cuenta por ejemplo los denominados aditivos de marcador láser, es decir aquéllos a partir de un absorbedor en el intervalo de longitud de onda del láser a usar, preferentemente en el intervalo de longitud de onda de láseres ND:YAG (láser de itrio–aluminio–granate dopado con neodimio). Tales aditivos de marcador láser y su uso en materiales de moldeo se describen por ejemplo en el documento WO–A 2004/50766 y en el documento WO–A 2004/50767 y se ofrecen comercialmente por la empresa DSM con el nombre comercial Micabs®. Además, absorbedores adecuados como aditivos sensibles al láser son negro de humo, silicatos laminares recubiertos tal como se describen por ejemplo en el documento DE–A–195 22 397 y obtenerse comercialmente con los nombres comerciales Lazerflair®, óxido de estaño dopado con antimonio tal como se describe por ejemplo en el documento US 6.693.657 y puede obtenerse comercialmente con los nombres comerciales Mark–it™ así como óxidos mixtos de estaño–cobre que contienen fósforo tal como se describe por ejemplo en el documento WO–A 2006/042714.

Se prefiere que los tamaños de grano del aditivo sensible al láser se encuentren en el intervalo de 100 nm a 10  $\mu$ m, y de manera especialmente ventajosa, cuando se encuentra en el intervalo de 500 nm a 2  $\mu$ m.

Un aditivo sensible al láser muy especialmente preferido es negro de humo.

5

35

40

45

50

55

En el caso del plástico termoplástico de la capa de plástico termoplástico puede tratarse preferentemente de al menos un plástico termoplástico seleccionado de polímeros de monómeros etilénicamente insaturados y/o policondensados de compuestos reactivos bifuncionales y/o productos de poliadición de reactivos bifuncionales. Para determinadas aplicaciones puede ser ventajoso y, por consiguiente preferible, utilizar un plástico termoplástico transparente.

Plásticos termoplásticos especialmente adecuados son policarbonatos o copolicarbonatos a base de difenoles, polio copoliacrilatos y polio o copolimetacrilatos tales como a modo de ejemplo y preferentemente poli(metacrilato de metilo) (PMMA), polio o copolímeros con estireno tales como a modo de ejemplo y preferentemente poliestireno (PS) o poliestirenoacrilnitrilo (SAN), poliuretanos termoplásticos, así como olefinas, tales como a modo de ejemplo y preferentemente tipos de polipropileno u olefinas a base de olefinas cíclicas (por ejemplo TOPAS®, Hoechst), polio copolicondensados del ácido tereftálico, tales como a modo de ejemplo y preferentemente polio o copoli(terftalato de etileno) (PET o Co-PET), PET modificado con glicol (PETG), polio o copoli(tereftalato de ciclohexanodimetileno) modificado con glicol (PCTG) o polio o copoli(tereftalato de butileno) (PBT o Co-PBT), polio o copolicondensados del ácido naftalenodicarboxílico, tales como a modo de ejemplo y preferentemente faltalato de polietilenglicol (PEN), polio o copolicondensado(s) de al menos un ácido cicloalquildicarboxílico, tales como a modo de ejemplo y preferentemente Poli(ácido ciclohexanodimetanolciclohexanodicarboxílico) (PCCD), polisulfonas (PSU) o mezclas de los anteriormente mencionados.

Plásticos termoplásticos preferidos son policarbonatos o copolicarbonatos o combinaciones que contienen al menos un policarbonato o copolicarbonato. Se prefieren especialmente combinaciones que contienen al menos un policarbonato o copolicarbonato y al menos un poli— o copolicondensado del ácido tereftálico, del ácido naftalenodicarboxílico o de un ácido cicloalquildicarboxílico, preferentemente del ácido ciclohexanodicarboxílico. Se prefieren muy especialmente policarbonatos o copolicarbonatos, en particular con pesos moleculares medios Mw de 500 a 100.000, preferentemente de 10.000 a 80.000, de manera especialmente preferente de 15.000 a 40.000 o sus combinaciones con al menos un poli— o copolicondensado del ácido tereftálico con pesos moleculares medios Mw de 10.000 a 200.000, preferentemente de 26.000 a 120.000.

Como poli— o copolicondensados del ácido tereftálico son adecuados en formas de realización preferidas de la invención poli(tereftalatos de alquileno). Poli(tereftalatos de alquileno) adecuados son por ejemplo productos de reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados reactivos (por ejemplo ésteres dimetílicos o anhídridos) y dioles alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos y mezclas de estos productos de reacción.

Poli(tereftalatos de alquileno) preferidos pueden prepararse a partir de ácido tereftálico (o sus derivados reactivos) y

dioles alifáticos o cicloalifáticos con 2 a 10 átomos de C según métodos conocidos (Kunststoff–Handbuch, vol. VIII, pág. 695 y siguientes, Karl–Hanser–Verlag, Múnich 1973).

Poli(tereftalatos de alquileno) preferidos contienen al menos el 80 % en moles, preferentemente el 90 % en moles de restos de ácido tereftálico, con respecto al componente de ácido dicarboxílico, y al menos el 80 % en moles, preferentemente al menos el 90 % en moles de restos de etilenglicol y/o butano–1,4–diol y/o 1,4–ciclohexanodimetanol, con respecto al componente de diol.

5

10

15

30

35

40

45

50

55

Los poli(tereftalatos de alquileno) preferidos pueden contener, además de restos ácido tereftálico hasta el 20 % en moles de restos de otros ácidos dicarboxílicos aromáticos con 8 a 14 átomos de C o ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 12 átomos de C, tales como por ejemplo restos de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno–2,6–dicarboxílico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido ciclohexanodiacético.

Los poli(tereftalatos de alquileno) preferidos pueden contener, además de restos de etileno o de butanodiol–1,4-glicol hasta el 80 % en moles de otros dioles alifáticos con 3 a 12 átomos de C o dioles cicloalifáticos con 6 a 21 átomos de C, por ejemplo restos de propano–1,3-diol, 2-etilpropano–1,3-diol, neopentilglicol, pentano–1,5-diol, hexano–1,6-diol, ciclohexano–1,4-dimetanol, 3-metilpentano–2,4-diol, 2-metilpentano–2,4-diol, 2,2,4-trimetilpentano–1,3-diol y 2-etilhexano–1,6-diol, 2,2-dietilpropano–1,3-diol, hexano–2,5-diol, 1,4-di-([beta]-hidroxietoxi)-benceno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano, 2,2-bis-(3-[beta]-hidroxietoxifenil)-propano y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano (véanse los documentos DE-OS 24 07 674, 24 07 776, 27 15 932).

Los poli(tereftalatos de alquileno) pueden ramificarse mediante la incorporación de cantidades relativamente pequeñas de alcoholes tri– o tetrahidroxílicos o ácidos carboxílicos tri– o tetrabásicos, tal como se describen por ejemplo en el documento DE–OS 19 00 270 y el documento US–PS 3 692 744. Ejemplos de agentes de ramificación preferidos son ácido trimésico, ácido trimelítico, trimetiloletano y –propano y pentaeritritol.

Preferentemente no se usa más del 1 % en moles del medio de ramificación, con respecto al componente de ácido.

Se prefieren especialmente poli(tereftalatos de alquileno) que se han preparado únicamente a partir de ácido tereftálico y sus derivados reactivos (por ejemplo sus ésteres dialquílicos) y estos de etilenglicol y/o butano–1,4–diol y/o 1,4–ciclohexanodimetanol, y mezclas de estos poli(tereftalatos de alquileno).

Poli(tereftalatos de alquileno) preferidos son también copoliésteres que se preparan a partir de al menos dos de los componentes de ácido mencionados anteriormente y/o a partir de al menos dos de los componentes de alcohol mencionados anteriormente, copoliésteres especialmente preferidos son poli(tereftalatos de etilenglicol/butano-1,4-diol).

Los poli(tereftalatos de alquileno) usados preferentemente como componente tienen preferentemente una viscosidad intrínseca de aproximadamente 0,4 a 1,5 dl/g, preferentemente de 0,5 a 1,3 dl/g, medida en cada caso en fenol/odiclorobenceno (1: 1 partes en peso) a 25°C.

En formas de realización especialmente preferidas de la invención, en el caso de la combinación de al menos un policarbonato o copolicarbonato con al menos un poli- o copolicondensado del ácido tereftálico, se trata de una combinación de al menos un policarbonato o copolicarbonato con poli- o copoli(tereftalato de butileno) o poli- o copoli(tereftalato de ciclohexanodimetileno) modificado con glicol. En el caso de una combinación de este tipo de policarbonato o copolicarbonato con poli- o copoli(tereftalato de butileno) o poli- o copoli(tereftalato de ciclohexanodimetileno) modificado con glicol puede tratarse preferentemente de una tal con del 1 al 90 % en peso de policarbonato o copolicarbonato y del 99 al 10 % en peso de poli- o copoli(tereftalato de butileno) o poli- o copoli(tereftalato de ciclohexanodimetileno) modificado con glicol, preferentemente con del 1 al 90 % en peso de policarbonato y del 99 al 10 % en peso de poli(tereftalato de butileno) o poli(tereftalato de ciclohexanodimetileno) modificado con glicol, sumando los porcentajes hasta el 100 % en peso. De manera especialmente preferente, en el caso de una combinación de este tipo de policarbonato o copolicarbonato con poli- o copoli(tereftalato de butileno) o poli- o copoli(tereftalato de ciclohexanodimetileno) modificado con glicol puede tratarse de una tal con del 20 al 85 % en peso de policarbonato o copolicarbonato y del 80 al 15 % en peso de poli- o copoli(tereftalato de butileno) o polio copoli(tereftalato de ciclohexanodimetileno) modificado con glicol, preferentemente con del 20 al 85 % en peso de policarbonato y del 80 al 15 % en peso de poli(tereftalato de butileno) o poli(tereftalato de ciclohexanodimetileno) modificado con glicol, sumando los porcentajes hasta el 100 % en peso. De manera muy especialmente preferente, en el caso de una combinación de este tipo de policarbonato o copolicarbonato con poli- o copoli(tereftalato de butileno) o poli- o copoli(tereftalato de ciclohexanodimetileno) modificado con glicol puede tratarse de una tal con del 35 al 80 % en peso de policarbonato o copolicarbonato y del 65 al 20 % en peso de poli- o copoli(tereftalato de butileno) o poli- o copoli(tereftalato de ciclohexanodimetileno) modificado con glicol, preferentemente con del 35 al 80 % en peso de policarbonato y del 65 al 20 % en peso de policarfialato de butileno) o policarfialato de ciclohexanodimetileno) modificado con glicol, sumando los porcentajes hasta el 100 % en peso. En formas de realización muy especialmente preferidas puede tratarse de combinaciones de policarbonato y poli(tereftalato de ciclohexanodimetileno) modificado con glicol en las composiciones mencionadas anteriormente.

Como policarbonatos o copolicarbonatos son adecuados en formas de realización preferidas especialmente policarbonatos o copolicarbonatos aromáticos.

Los policarbonatos o copolicarbonatos pueden ser, de manera conocida, lineales o ramificados.

La preparación de estos policarbonatos puede llevarse a cabo de manera conocida a partir de difenoles, derivados de ácido carbónico, opcionalmente interruptores de cadena y opcionalmente agentes de ramificación. Particularidades de la preparación de policarbonatos se registran en muchos documentos de patente desde hace aproximadamente 40 años. A modo de ejemplo ha de remitirse en este punto a Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, volumen 9, Interscience Publishers, Nueva York, Londres, Sydney 1964, a D. Freitag, U. Grigo, P. R. Müller, H. Nouvertne', BAYER AG, "Polycarbonates" en Enciclopedia of Polymer Science and Engineering, volumen 11, segunda edición, 1988, páginas 648–718 y por último a Dres. U. Grigo, K. Kirchner y P. R. Müller "Polycarbonate" en Becker/Braun, Kunststoff–Handbuch, volumen 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag Múnich, Viena 1992, páginas 117–299.

Difenoles adecuados pueden ser por ejemplo compuestos de dihidroxiarilo de la fórmula general (I),

5

10

20

en la que Z es un resto aromático con 6 a 34 átomos de C, que puede contener uno o varios núcleos aromáticos dado el caso sustituidos y restos alifáticos o cicloalifáticos o alquilarilos o heteroátomos como miembros de puente.

Ejemplos de compuestos de dihidroxiarilo adecuados son: dihidroxibencenos, dihidroxidifenilos, bis—(hidroxifenil)—alcanos, bis—(hidroxifenil)—cicloalcanos, bis—(hidroxifenil)—arilos, bis—(hidroxifenil)—éteres, bis—(hidroxifenil)—cetonas, bis—(hidroxifenil)—sulfuros, bis—(hidroxifenil)—sulfonas, bis—(hidro

Estos y otros compuestos de dihidroxiarilo adecuados adicionales se describen por ejemplo en los documentos DE—A 3 832 396, FR—A 1 561 518, en H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, Nueva York 1964, pág. 28 y siguientes.; pág.102 y siguientes y en D.G. Legrand, J.T. Bendler, Handbook of Polycarbonates Science and Technology, Marcel Dekker Nueva York 2000, pág. 72 y siguientes.

Compuestos de dihidroxiarilo preferidos son por ejemplo resorcina, 4,4'-dihidroxidifenilo, bis-(4-hidroxifenil)-metano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-metano, bis-(4-hidroxifenil)-difenil-metano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-1-fenil-etano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-1-(1-naftil)-etano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-1-(2-naftil)-etano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-2-metil-butano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metil-butano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-2-propil]-benceno, 1,1'-bis-(4-hidroxifenil)-4-diisopropil-benceno, 1,3-bis-[2-(4-hidroxifenil)-4-diisopropil-benceno, 1,3-bis-[2-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-propil]-benceno, bis-(4-hidroxifenil)-sulfona, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-sulfona y 2,2',3,3'-tetrahidro- 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobi-[1h-inden]-5,5'-diol o

dihidroxidifenilcicloalcanos de fórmula (la)

HO
$$\begin{array}{c}
R^1 \\
C \\
R^2
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R^1 \\
R^2
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
C \\
R^2
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R^4
\end{array}$$

(Ia)

en la que significan

40

 $R^1$  y  $R^2$  independientemente entre sí, hidrógeno, halógeno, preferentemente cloro o bromo, alquilo  $C_1$ – $C_8$ , cicloalquilo  $C_5$ – $C_6$ , arilo  $C_6$ – $C_{10}$ , preferentemente fenilo, y aralquilo  $C_7$ – $C_{12}$ , preferentemente fenil-alquilo  $C_1$ – $C_4$ , en particular bencilo,

m un número entero de 4 a 7, preferentemente 4 o 5,

 $R^3 \ y \ R^4 \qquad \text{para cada X individualmente seleccionable, independientemente entre sí hidrógeno o alquilo } C_1 - C_6 \ y$ 

X carbono,

5

con la condición de que en al menos un átomo X,  $R^3$  y  $R^4$  signifiquen alquilo al mismo tiempo. Preferentemente en la fórmula (la) en uno o dos átomo(s) X, en particular sólo en un átomo X  $R^3$  y  $R^4$  son al mismo tiempo alquilo.

Resto alquilo preferido para los restos  $R^3$  y  $R^4$  en la fórmula (la) es metilo. Los átomos X en posición alfa con respecto al átomo de C difenil–sustituido (C–1) preferentemente no están dialquil–sustituidos, por el contrario se prefiere la alquil–disustitución en posición beta con respecto al C–1.

Dihidroxidifenilcicloalcanos especialmente preferidos de las fórmulas (la) son aquéllos con 5 y 6 átomos de C de anillo X en el resto cicloalifático (m = 4 o 5 en la fórmula (la)), por ejemplo los difenoles de las fórmulas (la–1) a (la–3d).

$$R^{1}$$
 $C$ 
 $R^{1}$ 
 $R^{2}$ 
 $R^{2}$ 
 $R^{2}$ 
 $R^{2}$ 
 $R^{2}$ 
 $R^{2}$ 
 $R^{2}$ 
 $R^{2}$ 
 $R^{3}$ 
 $R^{2}$ 
 $R^{3}$ 
 $R^{3}$ 

(Ia-1)

HO 
$$\stackrel{R'}{\longleftarrow}$$
  $\stackrel{C}{\longleftarrow}$   $\stackrel{R'}{\longleftarrow}$  OH  $\stackrel{C}{\longleftarrow}$   $\stackrel{C}{\longrightarrow}$   $\stackrel{C}{\longrightarrow$ 

(la-2)

(la-3)

Un dihidroxidifenilcicloacano muy especialmente preferido de fórmula (la) es 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetil-ciclohexano (fórmula (la-1) con R¹ y R² igual a H).

Tales policarbonatos pueden prepararse según el documento EP-A 359 953 a partir de dihidroxidifenilcicloalcanos de fórmula (Ia).

Compuestos de dihidroxiarilo especialmente preferidos son resorcina, 4,4'-dihidroxidifenilo, bis-(4-hidroxifenil)-difenil-metano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-1-fenil-etano, bis-(4-hidroxifenil)-1-(1-naftil)-etano, bis-(4-hidroxifenil)-1-(2-naftil)-etano, bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetil-ciclohexano, 1,1'-bis-(4-hidroxifenil)-3-diisopropil-benceno y 1,1'- bis-(4-hidroxifenil)-4- diisopropil-benceno.

10 Compuestos de dihidroxiarilo muy especialmente preferidos son 4,4'-dihidroxidifenilo y 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano.

Pueden usarse tanto un compuesto de dihidroxiarilo con formación de homopolicarbonatos como distintos compuestos de dihidroxiarilo con formación de copolicarbonatos. Pueden usarse tanto un compuesto de dihidroxiarilo de fórmula (I) o (Ia) con formación de homopolicarbonatos como varios compuestos de dihidroxiarilo de fórmula (I) y/o (Ia) con formación de copolicarbonatos. A este respecto, los distintos compuestos de dihidroxiarilo pueden unirse tanto estadísticamente como por bloques. En el caso de copolicarbonatos de compuestos de dihidroxiarilo de fórmula (I) y (Ia), la relación molar de compuestos de dihidroxiarilo de fórmula (Ia) con respecto a los otros compuestos de dihidroxiarilo de fórmula (I) a usarse conjuntamente dado el caso asciende a entre el 99 % en moles de (Ia) con respecto al 1 % en moles de (I), preferentemente entre 99 % en moles de (Ia) con respecto al 1 % en moles

Un copolicarbonato muy especialmente preferido puede prepararse con el uso de 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetil-ciclohexano y 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano compuestos de dihidroxiarilo de fórmula (la) y (l).

25 Derivados de ácido carbónico adecuados pueden ser por ejemplo carbonatos de diarilo de fórmula general (II)

en la que

15

20

30

35

40

45

50

R, R' y R" independientemente entre sí, iguales o diferentes, representan hidrógeno, alquilo  $C_1$ — $C_{34}$  lineal o ramificado, alquilarilo  $C_7$ — $C_{34}$  o arilo  $C_6$ — $C_{34}$ , R puede significar también —COO—R'", en el que R'" representa hidrógeno, alquilo  $C_1$ — $C_{34}$  lineal o ramificado, alquilarilo  $C_7$ — $C_{34}$  o arilo  $C_6$ — $C_{34}$ .

Carbonatos de diarilo preferidos son por ejemplo carbonato de difenilo, carbonatos de metilfenil-fenilo y carbonatos de di-(metilfenilo), carbonato de 4-etilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-etilfenilo), carbonato de 4-n-propilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-n-propilfenilo), carbonato de 4-iso-propilfenilo, carbonato de di-(4-iso-propilfenilo) carbonato de, carbonato de 4-n-butilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-n-butilfenilo), carbonato de 4-iso-butilfenilfenilo, carbonato de di-(4-iso-butilfenilo), carbonato de 4-terc-butilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-terc-butilfenilo), carbonato de 4-n-pentilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-n-pentilfenilo), carbonato de 4-n-hexilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-n-hexilfenilo), carbonato de 4-iso-octilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-iso-octilfenilo), carbonato de 4-nnonilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-n-nonilfenilo), carbonato de 4-ciclohexilfenil-fenilo, carbonato de di-(4ciclohexilfenilo), carbonato de 4-(1-metil-1-feniletil)-fenil-fenilo, carbonato de di-[4-(1-metil-1-feniletil)-fenilo], carbonato de bifenil-4-il-fenilo, carbonato de di-(bifenil-4-ilo), carbonato de 4-(1- naftil)-fenilo, carbonato de 4-(2-naftil)-fenil-fenilo, carbonato de di-[4-(1-naftil)-fenil]o, carbonato de di-[4-(2-naftil)fenil]o, carbonato de 4fenoxifenil-fenilo, carbonato de di-(4-fenoxifenilo), carbonato de 3-pentadecilfenil-fenilo, carbonato de di-(3pentadecilfenilo), carbonato de 4-tritilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-tritilfenilo), salicilato de metilo-carbonato de fenilo, carbonato de di-(metilsalicilato), salicilato de etilo- carbonato de fenilo, carbonato de di-(etilsalicilato), salicilato de n-propilo-carbonato de fenilo, carbonato de di-(n-propilsalicilato), salicilato de iso-propilo-carbonato de fenilo, carbonato de di-(iso-propilsalicilato), salicilato de n-butilo-carbonato de fenilo, carbonato de di-(nbutilsalicilato), salicilato de iso-butilo- carbonato de fenilo, carbonato de di-(iso-butilsalicilato), salicilato de tercbutilo-carbonato de fenilo, carbonato de di-(terc-butilsalicilato), carbonato de di-(fenilsalicilato) y carbonato de di-(bencilsalicilato).

Compuestos de diarilo especialmente preferidos son carbonato de difenilo, carbonato de 4-terc-butilfenil-fenilo,

carbonato de di-(4-terc-butilfenilo), carbonato de bifenil-4-il-fenilo, carbonato de di-(bifenil-4-ilo), carbonato de 4-(1-metil-1-feniletil)-fenil-fenilo, carbonato de di-(1-metil-1-feniletil)-fenilo] y carbonato de di-(metilsalicilato).

Se prefiere muy especialmente carbonato de difenilo.

Pueden usarse tanto un carbonato de diarilo como distintos carbonatos de diarilo.

Para el control o la modificación de los grupos terminales pueden utilizarse adicionalmente por ejemplo uno o varios compuesto(s) de monohidroxiarilo como interruptores de cadena, que no se usó / usaron para la preparación del o de los carbonato(s) de diarilo. A este respecto puede tratarse de aquéllos de fórmula general (IR)

en la que

25

30

35

40

45

10  $R^A$  representa alquilo  $C_1$ – $C_{34}$  lineal o ramificado, alquilarilo  $C_7$ – $C_{34}$ , arilo  $C_6$ – $C_{34}$  o –COO–RD, representando  $R^D$  hidrógeno, alquilo  $C_1$ – $C_{34}$  lineal o ramificado, alquilarilo  $C_7$ – $C_{34}$  o arilo  $C_6$ – $C_{34}$ , y

R<sup>B</sup>, R<sup>C</sup> independientemente entre sí, iguales o diferentes, representan hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>–C<sub>34</sub> lineal o ramificado, alguilarilo C<sub>7</sub>–C<sub>34</sub> o arilo C<sub>6</sub>–C<sub>34</sub>.

Tales compuestos de monohidroxiarilo son por ejemplo 1-, 2- o 3-metilfenol, 2,4-dimetilfenol 4-etilfenol, 4-n-propilfenol, 4-iso-propilfenol, 4-n-butilfenol, 4-isobutilfenol, 4-terc-butilfenol, 4-n-pentilfenol, 4-n-hexilfenol, 4-iso-octilfenol, 4-n-nonilfenol, 3-pentadecilfenol, 4-ciclohexilfenol, 4-(1-metil-1-feniletil)-fenol, 4-fenilfenol, 4-fenoxifenol, 4-(1-naftil)-fenol, 4-(2-naftil)-fenol, 4-tritilfenol, salicilato de metilo, salicilato de etilo, salicilato de n-propilo, salicilato de iso-propilo, salicilato de n-butilo, salicilato de iso-butilo, salicilato de terc-butilo, salicilato de fenilo y salicilato de bencilo.

20 Se prefieren 4-terc-butilfenol, 4-iso-octilfenol y 3-pentadecilfenol.

Agentes de ramificación adecuados pueden ser compuestos con tres y más grupos funcionales, preferentemente aquéllos con tres o más grupos hidroxilo.

Compuestos adecuados con tres o más grupos hidroxilo fenólicos son por ejemplo floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis-(4,4-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexil]-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol y tetra-(4-hidroxifenil)-metano.

Otros compuestos adecuados con tres y más grupos funcionales son por ejemplo ácido 2,4—dihidroxibenzoico, ácido trimésico (tricloruro), tricloruro de ácido cianúrico y 3,3—bis—(3—metil—4—hidroxifenil)—2—oxo—2,3—dihidroindol.

Agentes de ramificación preferidos son 3,3-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol y 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano.

La capa de cubrición que refleja o absorbe la radiación IR presenta preferentemente un transmisión para radiación de longitud de onda de 800 a 1200 nm, preferentemente de 850 a 1100 nm de no mayor del 20 %, preferentemente no mayor del 15 %, de manera especialmente preferente no mayor del 10 %. La capa de cubrición que refleja o absorbe la radiación IR presenta preferentemente además una transmisión para radiación de longitud de onda de 400 a 700 nm mayor del 60 %, preferentemente mayor del 70 %. La transmisión se determina según la norma ASTM D 1003.

La capa de cubrición que refleja o absorbe la radiación IR puede contener preferentemente al menos un aditivo absorbente de IR. Preferentemente en este caso se tienen en cuenta aditivos absorbentes de IR orgánicos. Aditivos absorbentes de IR orgánicos adecuados son compuestos que presentan entre 700 y 1500 nm (infrarrojo cercano = NIR) una absorción lo más alta posible. Son adecuados por ejemplo absorbedores de infrarrojo conocidos de la bibliografía, tal como se describen según la clase de sustancias por ejemplo en M. Matsuoka, Infrared Absorbing Dyes, Plenum Press, Nueva York, 1990. Son especialmente adecuados absorbedores de infrarrojo de las clases de sustancias de los pigmentos azoicos, de azometina, metinantraquinona, indantrona, pirantrona, flavantrona, benzantrona, ftalocianina, perileno, dioxazina, tioindigo isoindolina, isoindolinona, quinacridona, pirrolopirrol o quinoftalona así como complejos de metal de colorantes azoicos, de azometina o metina o sales de metal de compuestos azoicos. De estos son muy especialmente adecuadas ftalocianinas y naftalocianinas. Debido a la

solubilidad mejorada en plásticos termoplásticos han de preferirse ftalocianinas y naftalocianinas con grupos laterales voluminosos.

En cuanto a la cantidad de los aditivos que absorben IR contenidos en la capa de cubrición que refleja o que absorbe la radiación IR no existe ninguna limitación particular, siempre que se garantice la absorción deseada de radiación IR y una transparencia suficiente. Ha resultado especialmente ventajoso que la composición de la capa de cubrición que refleja o que absorbe la radiación IR contenga el o los aditivo(s) que absorbe(n) IR en una cantidad del 0,001 al 10 % en peso, en particular del 0,001 al 0,05 % en peso, con respecto al peso total de la composición de la capa de cubrición que refleja o que absorbe la radiación IR. Son especialmente adecuadas también mezclas de aditivos que absorben IR. El experto puede conseguir con colorantes de diferentes longitudes de onda de los máximos de absorción una optimización de la absorción en el intervalo del infrarrojo cercano.

5

10

15

20

25

30

40

Tales películas o láminas que reflejan o que absorben la radiación IR se conocen y se encuentran comercialmente disponibles.

Además preferentemente, en el caso de la capa de cubrición que refleja o que absorbe la radiación IR puede tratarse de una estructura multicapa, de manera muy especialmente preferente de una película de interferencia óptica multicapa, que puede prepararse mediante coextrusión de capas de polímeros alternantes. A este se trata preferentemente de capas a base de láminas que reflejan radiación IR coextruidas con un estrecho intervalo de reflexión a consecuencia de la interferencia de luz.

Tales láminas multicapa están construidas preferentemente por varias capas paralelas de plásticos termoplásticos transparentes, para lo cual se tienen en cuenta los plásticos termoplásticos mencionados anteriormente, consistiendo en cada caso las capas directamente adyacente en diferentes plásticos termoplásticos, cuyos índices de refracción se diferencian entre sí al menos en 0,03, de manera especialmente preferente en al menos 0,06. Una lámina multicapa contiene preferentemente al menos 10 capas.

Las capas individuales de la lámina multicapa son preferentemente muy delgadas con grosores de capa en el intervalo de aproximadamente 30 a 500 nm, preferentemente alrededor de 50 a 400 nm, mediante lo cual se lleva a cabo una interferencia de amplificación de ondas luminosas reflejadas en las muchas superficies límite. Dependiendo del grosor de capa y del índice de refacción de los plásticos termoplásticos se refleja una banda de longitudes de onda dominante, mientras que la luz restante se atraviesa por lámina.

La cantidad de la luz reflejada (comportamiento de reflexión) depende de la diferencia entre los dos índices de refracción, de la relación de los grosores ópticos de las capas, del número de las capas y de la uniformidad de los grosores de capa.

Tales láminas multicapa se conocen por el experto y por ejemplo se describen en los documentos US 3.610.729, US 3.711.176, US 4.446.305, patente US 4.540.623, US 5.448.404, US 5.882.774, US 6.531.230, patente US 6.783.349, WO–A 99/39224 y WO–A 03/100521

La estructura de capas de acuerdo con la invención presenta preferentemente al menos una capa que contiene al menos un plástico termoplástico y al menos una carga ("capa cargada"). Como plásticos termoplásticos se tienen en cuenta para ello los mencionados anteriormente.

En el caso de la carga en las capas cargadas se trata preferentemente de al menos un pigmento de color y/o al menos otra carga para la generación de una translucidez de las capas cargadas, preferentemente se trata de dióxido de titanio, dióxido de zirconio, sulfato de bario o fibras de vidrio, de manera especialmente preferente se trata de dióxido de titanio.

Preferentemente, en el caso de las capas cargadas así como en el caso de las láminas cargadas para su preparación se trata de aquéllas con una transmisión en el intervalo de longitud de onda visible de 380 nm a 780 nm menor del 50%, preferentemente menor del 35 %, de manera especialmente preferente menor del 25 %, en formas de realización muy especialmente preferidas menor del 15 %.

Las cargas mencionadas se añaden preferentemente en cantidades del 2 al 45 % en peso, de manera especialmente preferente del 5 al 30 % en peso, con respecto al peso total de carga y plástico termoplástico, los plásticos termoplásticos antes del conformado para dar láminas de plástico, que puede llevarse a cabo por ejemplo mediante extrusión o coextrusión.

Las capas cargadas pueden presentar en formas de realización preferidas de la invención información adicional.

Esta información adicional puede estar aplicada por ejemplo por medio de técnicas de impresión convencionales, tales como por ejemplo impresión por chorro de tinta, *offset* o láser.

La estructura de capas de acuerdo con la invención puede presentar otras capas adicionales, a través de las que puede introducirse por ejemplo información adicional en el documento de seguridad, preferentemente documento de identificación.

En el caso de información adicional de este tipo puede tratarse por ejemplo de retratos de personalización o de información general de no personalización, que esté contenida por ejemplo en cualquier documento de seguridad de igual tipo, preferentemente documento de identificación de igual forma.

Tales capas pueden introducirse en la estructura de capa de acuerdo con la invención por ejemplo a partir de láminas dotadas de esta información por medio de procedimientos de impresión convencionales, preferentemente impresión por chorro de tinta o láser, de manera especialmente preferente impresión en color.

Láminas imprimibles por medio del procedimiento de impresión por chorro de tinta son conocidas por el experto y pueden ser por ejemplo aquéllas de al menos uno de los plásticos termoplásticos descritos anteriormente dado el caso que contengan al menos una de las cargas descritas anteriormente. En formas de realización especialmente preferidas se usan para una mejor visibilidad de la información impresa láminas de plástico translúcidas o coloreadas de blanco por medio de cargas tales como por ejemplo dióxido de titanio, dióxido de zirconio, sulfato de bario etc.

Para láminas a imprimir por medio de impresión láser, en particular por medio de impresión láser de color, son adecuadas en particular aquéllas láminas de plástico de uno de los plásticos termoplásticos mencionados anteriormente, que presenten una resistencia superficial específica de  $10^7$  a  $10^{13}$   $\Omega$ , preferentemente de  $10^8$  a  $10^{12}$   $\Omega$ . La resistencia superficial específica en  $\Omega$  se determina según la norma DIN IEC 93.

A este respecto puede tratarse preferentemente de aquellas láminas en las que al plástico termoplástico, para obtener la resistencia superficial específica, se le añade por ejemplo un aditivo seleccionado de sales de amonio o fosfonio terciario o cuaternario, preferentemente cuaternario, de un ácido orgánico parcialmente fluorado o perfluorado o hexafluorofosfatos de amonio o de fosfonio, preferentemente de un ácido alquilsulfónico parcialmente fluorado o perfluorado, preferentemente de un ácido perfluoroalquilsulfónico.

Sales de amonio o fosfonio cuaternario adecuadas son:

10

15

20

45

55

- sal de tetrapropilamonio del ácido perfluorooctanosulfónico,
- sal de tetrapropilamonio del ácido perfluorobutanosulfónico,
- 25 sal de tetrabutilamonio del ácido perfluorooctanosulfónico,
  - sal de tetrabutilamonio del ácido perfluorobutanosulfónico,
  - sal de tetrapentilamonio del ácido perfluorooctanosulfónico,
  - sal de tetrapentilamonio del ácido perfluorobutanosulfónico,
  - sal de tetrahexilamonio del ácido perfluorooctanosulfónico,
     sal de tetrahexilamonio del ácido perfluorobutanosulfónico,
- 30 sal de tetrahexilamonio del ácido perfluorobutanosulfónico,
   sal de trimetilneopentilamonio del ácido perfluorobutanosulfónico.
  - sal de trimetilneopentilamonio del ácido perfluorooctanosulfónico,
  - sal de dimetildineopentilamonio del ácido perfluorobutanosulfónico,
  - sal de dimetildineopentilamonio del ácido perfluorooctanosulfónico,
- 35 perfluorobutilsulfonato de N-metil-tripropilamonio,
  - perfluorobutilsulfonato de N-etil-tripropilamonio,
  - perfluorobutilsulfonato de tetrapropilamonio,
  - perfluorobutilsulfonato de diisopropildimetilamonio,
  - perfluorooctilsulfonato de diisopropildimetilamonio,
- 40 perfluorooctilsulfonato de N-metil-tributilamonio,
  - perfluorocetilsulfonato de N-metil-unditilamonio,
     perfluorocetilsulfonato de ciclohexildietilmetilamonio.
  - perfluorooctilsulfato de ciclohexiltrimetilamonio,

así como las sales de fosfonio correspondientes. Se prefieren las sales de amonio.

Preferentemente pueden utilizarse también una o varias de las sales de amonio o fosfonio cuaternario mencionadas anteriormente, es decir, también mezclas.

Muy especialmente adecuada es la sal de tetrapropilamonio del ácido perfluorooctanosulfónico, la sal de tetrabutilamonio del ácido perfluorooctanosulfónico, la sal de tetrapentilamonio del ácido perfluorooctanosulfónico, la sal de tetrahexilamonio del ácido perfluorooctanosulfónico y la sal de dimetildiisopropilamonio del ácido perfluorooctanosulfónico así como las sales del ácido perfluorobutanosulfónico correspondientes.

50 En una forma de realización muy especialmente preferida puede usarse como aditivo sal de dimetildiisopropilamonio del ácido perfluorobutanosulfónico (perfluorobutilsulfonato de diisopropildimetilamonio).

Las sales mencionadas se conocen o pueden prepararse según métodos conocidos. Las sales de los ácidos sulfónicos pueden prepararse por ejemplo mediante adición de cantidades equimolares del ácido sulfónico libre con la forma de hidroxilo del catión correspondiente en agua a temperatura ambiente y concentración de la disolución. Otros procedimientos de preparación se describen por ejemplo en los documentos DE-A 1 966 931 y NL-A 7 802

Las sales mencionadas se añaden preferentemente en cantidades del 0,001 al 2 % en peso, preferentemente del 0,1 al 1 % en peso a los plásticos termoplásticos antes del conformado para dar láminas de plástico, que puede llevarse a cabo por ejemplo mediante extrusión o coextrusión.

La estructura de capas de acuerdo con la invención puede presentar además otras capas adicionales que presentan la protección UV y/o la protección frente al daño mecánico, tal como por ejemplo recubrimientos resistentes a arañazos.

La estructura de capas de acuerdo con la invención puede prepararse por ejemplo de la manera siguiente

5

10

15

20

25

45

50

- las capas individuales de láminas correspondientes a excepción de la capa de cubrición que refleja o que absorbe la radiación IR se agrupan en una pila de láminas y se laminan para dar un material compuesto de capas,
- a continuación se introduce sobre el material compuesto de capas laminado la información o datos a aplicar por medio de grabado con láser, preferentemente información o datos de personalización, en el material compuesto de capas mediante inscripción por láser y
- a continuación por medio de pegado y/o laminación se aplica la capa de cubrición que refleja o que absorbe la radiación IR.

La estructura de capas de acuerdo con la invención es adecuada preferentemente para aumentar la seguridad frente a la falsificación de documentos de seguridad, de manera especialmente preferente documentos de identificación. De manera muy especialmente preferente la estructura de capas de acuerdo con la invención es adecuada para aumentar la seguridad frente a la falsificación de aquellos documentos de identificación en forma de materiales compuestos de capa pegados o laminados en forma de tarjetas de plástico, tales como por ejemplo identificaciones personales, pasaportes, permisos de conducir, tarjetas de crédito, tarjetas bancarias, tarjetas para el control de acceso u otros documentos de identificación etc. Documentos de identificación preferidos son, en el contexto de la presente invención, documentos planos multicapa con características de seguridad tales como chips, fotografías, datos biométricos etc. Estas características de seguridad pueden verse o al menos consultarse desde fuera. Preferentemente, un documento de identificación de este tipo tiene un tamaño entre el de una tarjeta bancaria y el de un pasaporte. Un documento de identificación de este tipo puede ser también parte de un documento de varias partes, tal como por ejemplo un documento de identificación de plástico en un pasaporte, que contiene también partes de papel o de cartón.

Por lo tanto, es además objeto de la presente invención un documento de seguridad, preferentemente un documento de identificación que contiene al menos una estructura de capas inscrita por láser de acuerdo con la invención.

La capa de cubrición que refleja o que absorbe la radiación IR se aplica completa o parcialmente sobre la estructura de capas, preferentemente el documento de seguridad o documento de identificación tras la personalización por medio de grabado con láser, para impedir la modificación posterior de los datos de personalización aplicados por medio de grabado con láser y aumentar con ello la seguridad frente a la falsificación.

- Es por consiguiente objeto de la invención un procedimiento para el bloqueo de la capacidad de inscripción por láser de estructuras de capas inscritas por láser, caracterizado porque una estructura de capas inscrita por láser que contiene al menos una capa de plástico termoplástico que puede inscribirse por láser después de la inscripción por láser se dota de una capa de cubrición que refleja o que absorbe la radiación IR en parte de su superficie o en toda su superficie.
- 40 Por bloqueo de la capacidad de inscripción por láser ha de entenderse en el contexto de la invención tanto una reducción clara de la capacidad de inscripción por láser adicional como el completo impedimento de la capacidad de inscripción por láser adicional.

Preferentemente, la capa de cubrición que refleja o absorbe la radiación IR se aplica después de la inscripción por láser en forma de una lámina, preferentemente en forma de una lámina multicapa, de manera especialmente preferente en forma de una lámina de interferencia óptica multicapa sobre la estructura de capas inscrita por láser.

Esta aplicación puede llevarse a cabo con el uso de un adhesivo y/o por medio de laminación, pudiendo llevarse a cabo la aplicación por medio de laminación tanto con apoyo mediante un adhesivo como con completa renuncia a un adhesivo.

En el caso de la aplicación con el uso de un pegamento, se prefiere muy especialmente el uso de un adhesivo reactivo de manera latente.

Los adhesivos reactivos de manera latente se conocen por el experto. Adhesivos reactivos de manera latente preferidos son aquéllos que presentan una dispersión acuosa que contiene un di- o poliisocianato con temperatura de fusión o de ablandamiento de > 30°C y un polímero reactivo con isocianato. Preferentemente, una dispersión acuosa de este tipo presenta una viscosidad de al menos 2000 mPas. Además preferentemente, en el caso del

polímero reactivo con isocianato en esta dispersión, se trata de un poliuretano que se compone de cadenas de polímero que cristalizan, que al medirlas por medio de análisis termomecánico (TMA) a temperaturas por debajo de +110°C, preferentemente a temperaturas por debajo de +90°C, se descristalizan parcial o completamente. La medición por medio de TMA se realiza de forma análoga a la norma ISO 11359 parte 3 "Determinación de la temperatura de penetración". Además, preferentemente, en el caso del di– o poliisocianato, se trata de uno tal seleccionado del grupo constituido por productos de dimerización, productos de trimerización y derivados de urea del TDI (toluilendiisocianato) o IPDI (isoforondiisocianato). Tales adhesivos reactivos de manera latente se describen por ejemplo en el documento DE–A 10 2007 054 046.

Mediante el uso de tales adhesivos reactivos de manera latente puede provocarse un aumento adicional de la seguridad frente a la falsificación porque a través de los bordes de la estructura de capas ya no puede difundirse al interior nada de vapor de agua y/o aire y, por lo tanto, ya no pueden llevar a una deslaminación posterior. Tales estructuras de capas ya no pueden separarse sin destruirlas. Por lo tanto, la capa de cubrición que refleja o que absorbe la radiación IR ya no puede separarse sin destrucción de todo el documento de seguridad o documento de identificación. Lo mismo es válido por lo demás para una capa de cubrición que refleja o absorbe la radiación IR aplicada por medio de laminación.

El uso de una lámina que refleja o que absorbe la radiación IR para el bloqueo de la capacidad de inscripción por láser de estructuras de capas inscritas por láser, preferentemente de documentos de seguridad, de manera especialmente preferente de documentos de identificación, no se conoce hasta ahora y, por lo tanto, es así mismo objeto de la presente invención.

20 Los siguientes ejemplos sirven para la explicación a modo de ejemplo de la invención y no han de interpretarse como limitación.

#### **Ejemplos**

35

50

#### Láminas utilizadas para la estructura de capas de tarjetas de acuerdo con la invención

#### Lámina 1-1: lámina cargada de blanco

25 Se preparó una lámina de policarbonato de grosor de 100 μm a base de policarbonato Makrolon 3108® de Bayer MaterialScience AG y dióxido de titanio (Kronos® 2230 de la empresa Kronos Titan) como carga de pigmento blanco con una composición del 85 % en peso de Makrolon 3108® y el 15 % en peso de dióxido de titanio a una temperatura de masa de aproximadamente 280°C por medio de extrusión.

## Lámina 1-2: lámina cargada de blanco

30 Se preparó una lámina con la misma composición que la lámina 1–1 de grosor de 400 μm.

#### Lámina 2: lámina que puede grabarse por láser

Se preparó una lámina de policarbonato de grosor de  $50~\mu m$  a base de policarbonato Makrolon 3108® de Bayer MaterialScience AG y negro de humo (Flammruß 101 de la empresa Degussa) con un tamaño de partícula medio de 95 nm como aditivo sensible al láser a una temperatura de masa de aproximadamente  $280^{\circ}$ C por medio de extrusión. Para ello se usó un compuesto del 85~% en peso de policarbonato Makrolon 3108® y el 15~% en peso de una mezcla madre con una composición del 99,004~% en peso de Makrolon 3108® y el 0,006~% en peso (60 ppm) de negro de humo.

# Lámina 3: lámina transparente

Se preparó una lámina de policarbonato de grosor de 50 μm a base de policarbonato Makrolon 3108® de Bayer MaterialScience AG a una temperatura de masa de aproximadamente 280°C por medio de extrusión.

#### Lámina 4: lámina de reflexión de IR:

Se usó una lámina de reflexión de IR comercialmente disponible de la empresa 3M (3M Vikuiti® Clear Card IR Filter). A este respecto se trataba de una lámina transparente, que refleja IR, con menos del 20% de transmisión de la luz en el intervalo entre 850 y 1100 nm (determinado según la norma ASTM D 1003).

## 45 Ejemplo 1: Producción de una estructura de capas que puede escribirse por láser

A partir de las láminas especificadas anteriormente se laminó, tal como se especifica a continuación, una estructura de capas que puede escribirse por láser en forma de una tarjeta de ID:

- (1) lámina 3; 50 μm
- (2) lámina 2; 50 μm
- (3) lámina 1–1; 100 μm
- (4) lámina 1-2; 400 μm

- (5) lámina 1–1; 100 μm
- (6) lámina 2; 50 μm
- (7) lámina 3; 50 μm

Se seleccionó una estructura de capas simétrica de la tarjeta, para impedir un doblado de la tarjeta.

- 5 Para ello se formó a partir de las láminas una pila en el orden mencionado anteriormente y se realizó la laminación sobre una prensa de laminación de la empresa Bürkle con los siguientes parámetros:
  - precalentamiento de la prensa a 170–180°C
  - prensado durante 8 minutos a una presión de 15 N/cm<sup>2</sup>
  - prensado durante 2 minutos a una presión de 200 N/cm<sup>2</sup>
- enfriamiento de la prensa a 38°C y apertura de la prensa.

# Ejemplo 2: Producción de un recubrimiento de adhesivo sobre la lámina de reflexión IR para la laminación posterior sobre esta tarjeta de ID

Como lámina de reflexión IR se usó la lámina 4 mencionada anteriormente.

Para la producción de la dispersión de adhesivo para el recubrimiento de adhesivo se usaron los siguientes componentes:

#### A) Dispersión de poliuretano:

Dispersión de poliuretano con un contenido en sólidos de aproximadamente el 45 % en peso; Polímero reactivo con isocianato a partir de cadenas de poliuretano lineales en agua

- B) Agente espesante: Borchi® Gel L 75 N
- 20 Agente espesante a base de poliuretano alifático, no iónico, líquido: viscosidad a 23°C: > 9.000 mPas; Constituyentes no volátiles: 50 % en peso.
  - C) Poliisocianato desactivado: Dispercoll® BL XP 2514

Suspensión de TDI-uredtiona desactivado en superficie (dímero de TDI) en agua con un contenido en sólidos de aproximadamente el 40 % en peso.

Para la preparación de la dispersión de adhesivo se mezclaron en primer lugar 700 partes en peso de la dispersión de poliuretano A) con agitación con 7 partes en peso del agente espesante B), para aumentar la viscosidad.

A continuación se añadieron con agitación a 100 partes en peso de esta dispersión espesada 10 partes en peso del poliisocianato desactivado C), de modo que se obtuvo una dispersión acuosa.

A continuación se recubrió la lámina de reflexión IR con una rasqueta de espiral con esta dispersión de adhesivo, ascendiendo el grosor de capa húmeda de la dispersión de adhesivo a 100 μm, de modo que se obtuvo un grosor de capa seca de aproximadamente 30 μm. A continuación se secó la lámina recubierta durante 90 min a aproximadamente 35°C en estufa de secado y entonces estuvo lisa para su uso en la laminación.

#### Ejemplo 3

La mitad izquierda de la capa (1) de la tarjeta de ID producida en el ejemplo 1 se laminó en una segunda etapa de la minación con la lámina de reflexión IR recubierta de adhesivo del ejemplo 2.

Para ello se llevó a cabo la laminación en una prensa de laminación de la empresa Bürkle con los siguientes parámetros:

- precalentamiento de la prensa a 90°C
- prensado durante 8 minutos a una presión de 15 N/cm<sup>2</sup>
- enfriamiento de la prensa a 38°C y apertura de la prensa.

#### Ejemplo 4

Sobre la tarjeta de ID recubierta en la mitad con la lámina de reflexión IR del ejemplo 3 se llevó a cabo un grabado con láser en una instalación de láser de la empresa Foba con los siguientes parámetros:

Medio láser:

Longitud de onda:

Potencia:

Intensidad:

Frecuencia de impulsos:

Velocidad de avance:

Nd:YAG

1064 nm

40 vatios

30 A

Frecuencia de impulsos:

14 KHz

200 mm/s

En el caso del grabado con láser se escribió la información sólo sobre una capa de lámina que puede escribirse por láser (capa (2)) de la tarjeta de ID. Como información se escribirá el retrato completo de una mujer por medio de grabado con láser en la capa que puede escribirse por láser. A este respecto se obtuvo el siguiente resultado:

sobre la mitad izquierda de la tarjeta de ID, sobre la que se había laminado la lámina de reflexión IR, no pudo obtenerse ningún grabado con láser de la capa de lámina que puede escribirse por láser subyacente. En el lado derecho pudo escribirse de forma rica en contraste la mitad de la cara derecha en la capa de lámina que puede escribirse por láser, lo que prueba la capacidad de escritura fundamental de la capa de láser.

Por lo tanto, la estructura de acuerdo con la invención ofrece la posibilidad de impedir el grabado con láser posterior, tras finalizar la personalización de una tarjeta de ID por medio de grabado con láser mediante la aplicación de una capa de cubrición que refleja o que absorbe la radiación IR.

#### REIVINDICACIONES

1. Estructura de capas inscrita por grabado con láser que contiene al menos una capa de plástico termoplástico que puede inscribirse por medio de grabado con láser y una capa de cubrición que refleja o absorbe la radiación IR en parte de su superficie o en toda su superficie, conteniendo la capa de cubrición que refleja o absorbe la radiación IR en parte de su superficie o en toda su superficie al menos un aditivo absorbente de IR o estando compuesta de una estructura multicapa.

5

15

20

25

35

40

45

- 2. Estructura de capas inscrita por grabado con láser de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** la capa de plástico termoplástico que puede inscribirse por medio de grabado con láser contiene al menos un aditivo sensible al láser.
- 3. Estructura de capas inscrita por grabado con láser de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizada porque** en el caso del aditivo sensible al láser se trata de negro de humo.
  - 4. Estructura de capas inscrita por grabado con láser de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque en el caso del plástico termoplástico de la capa de plástico termoplástico que puede inscribirse por láser se trata al menos de un plástico termoplástico seleccionado de polímeros de monómeros etilénicamente insaturados y/o policondensados de compuestos reactivos bifuncionales, preferentemente se trata de uno o varios policarbonato(s) o copolicarbonato(s) a base de difenoles, poli— o copoliacrilato(s) y poli— o copolimetacrilato(s), poli— o copolicondensado(s) del ácido tereftálico, poli— o copolicondensados del ácido naftalenodicarboxílico, poli— o copolicondensado(s) de al menos un ácido cicloalquildicarboxílico, polisulfonas o mezclas de los mismos, de manera especialmente preferente se trata de uno o varios policarbonato(s) o copolicarbonato(s) a base de difenoles o combinaciones que contienen al menos un policarbonato o copolicarbonato.
  - 5. Estructura de capas inscrita por grabado con láser de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** la transmisión de la capa de cubrición que refleja o que absorbe la radiación IR para radiación de longitud de onda de 800 a 1200 nm, preferentemente de 850 a 1100 nm, no es mayor del 20 %, preferentemente no es mayor del 15 %, de manera especialmente preferente no es mayor del 10 % y la transmisión para radiación de longitud de onda de 400 a 700 nm es mayor del 60 %, preferentemente es mayor del 70 %.
  - 6. Estructura de capas inscrita por grabado con láser de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque la capa de cubrición que refleja o absorbe la radiación IR consiste en una película de interferencia óptica multicapa.
- 30 7. Estructura de capas inscrita por grabado con láser de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque la estructura de capas presenta al menos una capa que contiene al menos un plástico termoplástico y al menos una carga ("capa cargada").
  - 8. Estructura de capas inscrita por grabado con láser de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizada porque** en el caso de la carga se trata de un pigmento de color o de otra carga para la generación de una translucidez de la capa cargada, preferentemente se trata de dióxido de titanio, dióxido de zirconio, sulfato de bario o fibras de vidrio.
    - 9. Documento de seguridad, preferentemente documento de identificación, que contiene al menos una estructura de capas inscrita por grabado con láser de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 8.
  - 10. Procedimiento para el bloqueo de la capacidad de inscripción por medio de grabado con láser de estructuras de capas inscritas por grabado con láser, **caracterizado porque** una estructura de capas inscrita por grabado con láser que contiene al menos una capa de plástico termoplástico aprestado que puede inscribirse por grabado con láser tras la inscripción por medio de grabado con láser se dota de una capa de cubrición que refleja o que absorbe la radiación IR en parte de su superficie o en toda su superficie.
    - 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** la capa de cubrición que refleja o absorbe la radiación IR tras la inscripción por medio de grabado con láser en forma de una lámina, preferentemente en forma de una lámina multicapa, de manera especialmente preferente en forma de una lámina de interferencia óptica multicapa, se aplica sobre la estructura de capas inscrita por grabado con láser por medio de un adhesivo o por medio de laminación.
    - 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado porque** en el caso del adhesivo se trata de un adhesivo reactivo de manera latente.
- 50 13. Uso de una lámina que refleja o que absorbe la radiación IR para el bloqueo de la inscripción por medio de grabado con láser de estructuras de capas inscritas por grabado con láser, preferentemente de documentos de seguridad, de manera especialmente preferente de documentos de identificación.