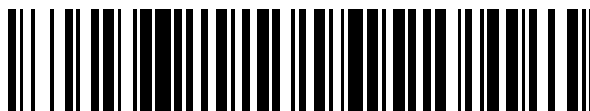


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 458 220**

51 Int. Cl.:

B41M 3/14 (2006.01)

B41M 5/26 (2006.01)

B41M 5/34 (2006.01)

B41M 5/323 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.09.2011 E 11180888 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.04.2014 EP 2567825**

54 Título: **Métodos para el marcado por láser color de precursores de documento de seguridad**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.04.2014

73 Titular/es:

**AGFA-GEVAERT (100.0%)
IP Department 3622 Septestraat 27
2640 Mortsel, BE**

72 Inventor/es:

**WAUMANS, BART;
CALLANT, PAUL y
GEUENS, INGRID**

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

ES 2 458 220 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Métodos para el marcado por láser color de precursores de documento de seguridad

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención hace referencia al marcado por láser color de precursores de documento de seguridad.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Las tarjetas de seguridad se emplean ampliamente en distintas aplicaciones, como, por ejemplo, para fines de identificación (tarjetas de identificación) o para realizar transferencias financieras (tarjetas de crédito). Estas tarjetas suelen estar formadas por una estructura laminada que consta de varios laminados y capas de papel o plástico de los cuales algunos pueden comprender información alfanumérica y una fotografía del titular de la tarjeta. Las
15 denominadas "tarjetas inteligentes" ("smart cards") también pueden almacenar información digital cuando se incorpora un chip electrónico en el cuerpo de tarjeta.

Un objetivo fundamental de tales tarjetas de seguridad es que no puedan modificarse o reproducirse con facilidad de tal manera que la modificación o reproducción resulte difícil de distinguir del original.

20 El marcado por láser y el grabado por láser son dos técnicas utilizadas con frecuencia para preparar documentos de seguridad. En la literatura a menudo se utiliza incorrectamente grabado por láser en lugar de marcado por láser. En el marcado por láser, se observa un cambio de color cuando se calienta material localmente, mientras que en el grabado por láser, el material se elimina por ablación.

25 En el documento **US 2005001419** (DIGIMARK) se divulgan un método de grabado por láser color y un documento de seguridad que incluye una capa superficial opaca y una o más subcapas coloreadas. Un láser abre orificios en la capa superficial para dejar al descubierto el color de la subcapa, creando así imágenes y texto en color.

30 En el documento **WO 2009/140083** (3M) se divulgan métodos para generar una imagen en color en un artículo formado por múltiples capas que contiene al menos una capa activable térmicamente aplicada a partir de una composición que incluye un convertidor fototérmico no lineal, un tinte leuco, un generador de ácido térmico y un disolvente. En la capa formadora de color se forma una imagen en color al activarse con radiación de haz luminoso no lineal (300-1500 nm).

35 En el documento **US 7158145** (ORGA SYSTEMS) se divulga un sistema de tres longitudes de onda (440, 532 y 660 nm) para aplicar información de color a un documento por medio de una decoloración selectiva, en cuanto a la longitud de onda, de partículas cromóforas en una capa próxima a la superficie.

40 En el documento **US 4720449** (POLAROID) se divulga un método térmico de formación de imágenes para producir imágenes en color sobre un soporte que tiene encima al menos una capa de un compuesto incoloro, tal como el di- o el triarilmetano, por aplicación directa de calor o por conversión de radiación electromagnética en calor. El haz láser puede tener distintas longitudes de onda, normalmente en un rango superior a 700 nm, con una separación de al menos 60 nm, para que cada capa formadora de imagen pueda exponerse por separado para convertir un
45 compuesto incoloro de triarilmetano en una forma de color, tal como amarilla, magenta, ciano o negra, mediante el control de la profundidad de enfoque de la fuente de haz láser hasta cada capa formadora de color. Las composiciones formadoras de color incluyen compuestos de di- o triarilmetano, absorbentes de luz infrarroja, sustancias ácidas y aglutinantes.

50 En el documento **US 4663518** (POLAROID) se divulga un método de impresión láser para activar tintes formadores de imagen termosensibles en tres capas diferentes sobre un soporte para obtener una tarjeta de identificación que contiene una imagen pictórica en color del titular de la tarjeta, texto en color y código digital legible por máquina.

55 En las técnicas de impresión convencionales, tales como la impresión offset y la impresión por inyección de tinta, suelen usarse cuatro colores (CMYK) para obtener una calidad de imagen y una gama de color (*gamut*) óptimas. En los sistemas de marcado por láser color descritos para la producción de documentos de seguridad se usan por lo general tres colores: el cian, el magenta y el amarillo (CMY). El color negro (K) producido por adición de color de los tres otros colores (CMY) tiende a ser un color negro parduzco en vez del color negro neutro deseado. La adición de una cuarta capa para producir un color negro neutro hace que el aparato usado para fabricar la tarjeta de seguridad
60 sea más complejo y menos económico, puesto que requiere un láser adicional.

Por lo tanto, sería deseable contar con un sistema seguro de marcado por láser color para producir documentos de seguridad que tienen una calidad de imagen mejorada (color negro neutro) sin que aumente la complejidad del aparato de marcado por láser o del material registrador.

65 RESUMEN DE LA INVENCION

Con el fin de superar los problemas descritos anteriormente, realizaciones de la presente invención proporcionan un método sencillo y rentable para el marcado por láser color de precursores de documento de seguridad tal y como se define en la **Reivindicación 1**.

5 Los documentos de seguridad obtenidos por el método de la presente invención tienen una calidad de imagen mejorada y son mucho más difíciles de falsificar.

10 En la patente europea **EP-A 2 463 109** se descubrió que el uso de un láser infrarrojo en dos modos de salida distintos, es decir, en modo pulsado y en modo continuo, permitió obtener dos imágenes tramadas distintas en, respectivamente, un color negro y un color diferente del negro, por ejemplo, un color cian o un color magenta.

15 La conmutación de Q es una técnica mediante la cual puede conseguirse que un láser genere un haz de salida pulsado. La técnica permite la generación de impulsos de luz con una potencia máxima extremadamente elevada, mucho mayor que la que generaría el mismo láser si estuviese operando en modo de onda continua (salida constante). La conmutación de Q da lugar a frecuencias de repetición de impulsos mucho más bajas, energías de impulso mucho más altas y duraciones de impulso mucho más largas.

20 Sin embargo, el uso de un láser infrarrojo en dos modos de salida diferentes -modo pulsado y modo continuo- tiende a ralentizar el proceso de registro de un documento de seguridad porque la conmutación secuencial entre estos modos provoca un retardo temporal. Cuando se utiliza el mismo modo láser, por ejemplo, el modo pulsado, la frecuencia de repetición de impulsos puede cambiarse sobre la marcha para posibilitar el marcado por láser simultáneo de marcas negras y marcas en un color diferente del negro.

25 Sorprendentemente, se descubrió que usar un láser infrarrojo en el mismo modo pulsado para producir las imágenes tramadas de color negro, pero a una frecuencia de repetición de impulsos mucho mayor, permitía producir imágenes tramadas en un color diferente del negro, por ejemplo, un color cian o magenta. Una frecuencia de repetición de impulsos de 15 kHz o superior no se emplea tan a menudo en marcado por láser porque supone una transferencia de energía menos eficiente del láser al material.

30 En el marcado por láser, la conmutación en frecuencia de repetición de impulsos del modo láser pulsado es más rápida y técnicamente mucho más sencilla que la conmutación entre un modo pulsado y un modo láser continuo.

35 Otra ventaja es que una imagen de cuatro colores, por ejemplo, una imagen de colores CMYK, puede marcarse por láser en un precursor de documento de seguridad utilizando únicamente tres láseres infrarrojos diferentes a tres longitudes de onda distintas en vez de cuatro láseres infrarrojos diferentes a cuatro longitudes de onda distintas. Esto no sólo reduce el coste del aparato láser y del precursor de documento de seguridad, sino que también simplifica drásticamente su construcción.

40 Otras ventajas y realizaciones de la presente invención se harán evidentes en la siguiente descripción.

Descripción

Breve descripción de los dibujos

45 La **Figura 1** muestra precursores de documento de seguridad para uso en el método de marcado por láser según la presente invención.

50 La **Figura 1.a** muestra una sección transversal de un precursor de documento de seguridad asimétrico que tiene un soporte (1), una capa formadora de imagen incolora para generar un color diferente del negro (2) y una capa marcable por láser para generar un color negro (3).

55 La **Figura 1.b** muestra una sección transversal de un precursor de documento de seguridad asimétrico que es similar a la sección transversal de la Figura 1.a, en la que se ha cambiado el orden de la capa formadora de color incolora para generar un color diferente del negro (2) y de la capa marcable por láser para generar un color negro (3).

60 La **Figura 1.c** y la **Figura 1.d** muestran secciones transversales de un precursor de documento de seguridad simétrico que comprende capas formadoras de color incoloras para generar un color diferente del negro (2) y (2') y capas marcables por láser para generar un color negro (3) y (3') en ambos lados del soporte (1).

La **Figura 1.e** muestra el precursor de documento de seguridad asimétrico de la Figura 1.a que comprende una capa o una lámina polimérica adicional (4) aplicada sobre la capa marcable por láser para generar un color negro.

65 La **Figura 1.f** muestra una sección transversal de un documento de seguridad asimétrico que es similar al de la **Figura 1.a** excepto que el propio soporte (1) es un soporte polimérico marcable por láser para generar un color

negro.

La **Figura 1.g** muestra el precursor de documento de seguridad simétrico de la Figura 1.c que comprende capas o láminas poliméricas adicionales (4) y (4') aplicadas sobre las capas marcables por láser (3) y (3') para generar un color negro.

La **Figura 1.h** muestra un precursor de documento de seguridad asimétrico que comprende un soporte (1), una capa formadora de color incolora para generar un color diferente del negro (2) y dos capas marcables por láser para generar un color negro (3) y (3') y capas o láminas poliméricas adicionales (4) y (4').

Definiciones

El término "datos gráficos", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a cualquier representación gráfica, por ejemplo, una foto de una persona, un dibujo, etc.

El término "información", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a datos alfanuméricos, por ejemplo, nombre, lugar de nacimiento, fecha de nacimiento, etc.

El término "imagen", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a cualesquier datos gráficos e información. Preferiblemente, la imagen en un documento de seguridad varía al menos parcialmente de un documento de seguridad a otro.

El término "documento de seguridad", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a un documento que contiene la imagen requerida, por ejemplo, un pasaporte válido o una tarjeta de identificación válida, y que está listo para usarse.

El término "precursor de documento de seguridad", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a un documento que no contiene todos los componentes necesarios del documento de seguridad, por ejemplo, una capa o una medida de seguridad, y/o que no contiene la imagen requerida del documento de seguridad.

El término "espectro visible", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia al espectro electromagnético en el intervalo de 400 nm a 700 nm.

El término "lámina polimérica", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a una lámina autoportante basada en un polímero que puede combinarse con una o más capas de adhesión, por ejemplo, capas adhesivas. Las láminas se fabrican generalmente por extrusión.

El término "soporte", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a una lámina autoportante basada en un polímero que puede ser transparente, pero que preferiblemente es opaca, y que puede combinarse con una o más capas de adhesión, por ejemplo, capas adhesivas. Los soportes se fabrican generalmente por extrusión.

El término "capa", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a una capa que no se considera autoportante y se produce al aplicarla sobre un soporte o una lámina polimérica.

"PET" es una abreviatura de teraftalato de polietileno.

"PETG" es una abreviatura de tereftalato de polietilenglicol, en el que glicol hace referencia a los agentes de modificación con glicol incorporados para minimizar la fragilidad y el envejecimiento prematuro que suceden cuando se utiliza un tereftalato de polietileno amorfo (APET) no modificado en la fabricación de tarjetas.

"PET-C" es una abreviatura de PET cristalino, es decir, teraftalato de polietileno biaxialmente estirado. Un soporte o lámina de teraftalato de polietileno de este tipo tiene excelentes características de estabilidad dimensional.

Las definiciones de medidas de seguridad corresponden a las definiciones normales recogidas en el "Glosario de seguridad de los documentos - medidas de seguridad y otros términos técnicos conexos", tal y como fue publicado por el Consilium del Consejo de la Unión Europea el 25 de agosto de 2008 (Versión: v.10329.02.b.es) en su sitio web: <http://www.consilium.europa.eu/prado/ES/glossaryPopup.html>.

El término "alquilo" hace referencia a todas las variantes posibles de cada número de átomos de carbono en el grupo alquilo, es decir, de tres átomos de carbono: n-propilo e isopropilo; de cuatro átomos de carbono: n-butilo, isobutilo y terc-butilo; de cinco átomos de carbono: n-pentilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo y 2-metilbutilo, etc.

El término "sustituido", tal y como se utiliza en, por ejemplo, alquilo sustituido, significa que el sustituyente en el grupo alquilo contiene al menos un átomo que es diferente de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno. El

sustituyente puede ser un solo átomo (por ejemplo, un átomo de halógeno) o un grupo de átomos que contiene al menos un átomo que es diferente de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno (por ejemplo, un grupo acrilato).

5 El término "etileno clorado", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a etileno sustituido por al menos un átomo de cloro, por ejemplo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, 1,2-dicloro-etileno, tricloro-etileno y tetracloro-etileno. La polimerización del tricloro-etileno y del tetracloro-etileno es mucho más difícil que la polimerización del cloruro de vinilo o del cloruro de vinilideno.

10 Un tinte leuco es un compuesto formador de color bien conocido cuyas moléculas pueden adoptar dos formas, una de las cuales es incolora. Un ejemplo de un tinte leuco es la lactona de cristal violeta que, en su forma de lactona, es incolora, pero que se torna intensamente violeta cuando se protona.

Métodos de marcado por láser color

15 La presente invención proporciona un precursor de documento de seguridad tal y como se define en la **Reivindicación 1**.

20 La capa formadora de color incolora incluye un absorbedor de rayos infrarrojos que es capaz de convertir la luz infrarroja del láser infrarrojo en calor, lo que activa la reacción de formación de color. Por consiguiente, la longitud de onda de emisión láser del láser infrarrojo coincide preferiblemente con el máximo de absorción del tinte absorbedor de luz infrarroja dentro de un intervalo de 40 nm, más preferiblemente dentro de un intervalo de 25 nm.

25 Preferiblemente, el láser infrarrojo empleado en el método de marcado por láser color de un artículo según la presente invención es un láser de semiconductor de bombeo óptico o un láser de conmutación de Q de estado sólido. Los láseres de este tipo son fáciles de conseguir comercialmente.

30 En la presente invención, la salida pulsada se utiliza a frecuencias de repetición de impulsos de al menos 15 kHz, preferiblemente de al menos 20 kHz, y más preferiblemente de al menos 25 kHz, para el marcado por láser de al menos una capa formadora de color incolora para generar un color diferente del negro. Con el fin de evitar la formación de ampollas o densidades ópticas máximas bajas, es decir, menores de 0,7, la salida pulsada se utiliza a frecuencias de repetición de impulsos inferiores a 50 kHz, preferiblemente inferiores 40 kHz, y más preferiblemente inferiores 30 kHz, para el marcado láser de al menos una capa formadora de color incolora para generar un color diferente del negro.

35 En la presente invención, la salida pulsada se utiliza a frecuencias de repetición de impulsos de, como máximo, 5 kHz, preferiblemente de, como máximo, 3 kHz, y más preferiblemente de, como máximo, 1 kHz, para el marcado láser del soporte polimérico marcable por láser o de la capa marcable por láser para generar un color negro.

40 Se obtiene una imagen tramada, es decir, una imagen que incluye densidades ópticas diferentes, modulando los impulsos de luz del láser. Para marcar por láser densidades ópticas diferentes de gris a negro sobre un precursor de documento de seguridad, puede llevarse a cabo la modulación, por ejemplo, controlando la frecuencia de repetición de impulsos por debajo de 5 kHz, controlando la intensidad de luz de un impulso o realizando combinaciones de estas técnicas. Para marcar por láser densidades ópticas diferentes de un color diferente del negro, por ejemplo, el cian, el magenta, el amarillo, el rojo, el verde o el azul, sobre un precursor de documento de seguridad, la modulación puede llevarse a cabo de manera similar a como se ha hecho para el color negro, excepto que la frecuencia de repetición de impulsos es de al menos 15 kHz. Con el fin de no obtener una densidad óptica, es decir, una densidad óptica mínima D_{min} , es preferible desviar el haz de láser.

50 Documentos de seguridad y precursores

El precursor de documento de seguridad incluye al menos:

- una lámina polimérica,
- 55 - al menos una capa formadora de imagen incolora para generar un color diferente del negro, conteniendo dicha capa al menos un absorbedor de luz infrarroja, un compuesto formador de color y un aglutinante polimérico, y
- un soporte polimérico marcable por láser o una capa marcable por láser para generar un color negro, en el que
- 60 el soporte polimérico se selecciona del grupo que consta de policarbonato, cloruro de polivinilo, poliestireno, poliestireno-acrilonitrilo-butadieno y copolímeros de los mismos, y en el que la capa marcable por láser incluye:
- i) un aditivo láser, y
- ii) un polímero seleccionado del grupo que consta de poliestireno, policarbonato y poliestireno-acrilonitrilo.

65 El precursor de documento de seguridad contiene al menos una capa formadora de color incolora, pero preferiblemente contiene dos, tres o más capas formadoras de color incoloras para producir un documento de

seguridad multicolor. Lo más preferiblemente, el documento de seguridad contiene tres capas formadoras de color incoloras que contienen distintos absorbedores de luz infrarroja y compuestos formadores de color.

5 En una realización preferida, las tres capas formadoras de color incoloras que contienen distintos absorbedores de luz infrarroja y compuestos formadores de color se convierten en tres capas al menos parcialmente coloreadas que tienen, preferiblemente, un color cian, magenta o amarillo.

10 En otra realización preferida, las tres capas formadoras de color incoloras que contienen distintos absorbedores de luz infrarroja y compuestos formadores de color se convierten en tres capas al menos parcialmente coloreadas que tienen, preferiblemente, un color rojo, verde o azul.

15 El hecho de haber capas que están basados o bien en colores CMY o bien en colores RGB presenta la ventaja de que puede utilizarse un sistema de gestión de color bien establecido para producir imágenes en color que están basados o bien en la reproducción de color CMY o bien en la reproducción de color RGB.

20 El absorbedor de luz infrarroja no sólo transmite el calor para la acción de formación de color, sino que también presenta la ventaja de que no hay, o hay una mínima, absorción en el espectro visible y, por tanto, de que no hay, o hay una mínima, interferencia con los colores formados por las una o más capas formadoras de color incoloras. Esto permite tener, por ejemplo, un fondo de color blanco puro en un documento de seguridad.

25 El precursor de documento de seguridad puede ser simétrico o asimétrico. En un precursor de documento de seguridad simétrico, las mismas capas están presentes en ambos lados del soporte (1) tal y como se muestra, por ejemplo, en las Figuras 1.c, 1.d y 1.g. Esto presenta la ventaja de que se minimiza un posible curvado del (precursor de) documento de seguridad tras el laminado contrariamente a los precursores de documento asimétricos mostrados en las Figuras 1.a y 1.b. Por lo tanto, el precursor de documento de seguridad es preferiblemente simétrico.

30 En una realización preferida, el documento de seguridad que se ha obtenido marcando por láser el precursor de documento de seguridad se selecciona del grupo que consta de un pasaporte, una tarjeta de identificación personal y un documento de identificación de producto.

35 Preferiblemente, el documento de seguridad también contiene un circuito electrónico, más preferiblemente el circuito electrónico incluye un chip RFID provisto de una antena y/o un chip de contacto. Preferiblemente, el documento de seguridad es una "tarjeta inteligente" ("smart card"), es decir, una tarjeta de identificación que incorpora un circuito integrado. En una realización preferida, la tarjeta inteligente incluye un chip RFID, es decir un chip de identificación por radiofrecuencia, provisto de una antena.

40 Preferiblemente, el documento de seguridad tiene un formato tal como el especificado por la norma ISO 7810. La norma ISO 7810 especifica tres formatos para tarjetas de identificación: ID-1, con las dimensiones 85,60 mm x 53,98 mm; en la norma ISO 7813 se especifica un espesor de 0,76 mm, como el empleado para tarjetas bancarias, tarjetas de crédito, carnés de conducir y tarjetas inteligentes; ID-2, con las dimensiones 105 mm x 74 mm, como el empleado en las tarjetas de identificación alemanas, normalmente con un espesor de 0,76 mm; e ID-3, con las dimensiones 125 mm x 88 mm, como el empleado para pasaportes y visados. Cuando las tarjetas de seguridad incluyen uno o más circuitos integrados sin contacto, entonces se admite un mayor espesor, por ejemplo, 3 mm según la norma ISO 14443-1.

45 En otra realización preferida, el documento de seguridad es un documento de identificación de producto que está fijado al material de embalaje del producto o al propio producto. El documento de identificación de producto según la presente invención no sólo permite verificar la autenticidad del producto, sino que también permite mantener la apariencia atractiva de un producto (embalaje) debido a la calidad de imagen mejorada al posibilitar la realización de marcas láser en negro neutro en imágenes de color.

Capas formadoras de color incoloras

55 El precursor de documento de seguridad usado en el método de marcado por láser según la presente invención contiene al menos una capa formadora de color incolora para generar un color diferente del negro, conteniendo dicha capa al menos:

- 60 a) un absorbedor de rayos infrarrojos,
b) un compuesto formador de color, y
c) un aglutinante polimérico.

65 Dicha al menos una capa formadora de color incolora puede aplicarse sobre la lámina polimérica mediante cualquier técnica de recubrimiento convencional, como el recubrimiento por inmersión, el recubrimiento con cuchilla, el recubrimiento por extrusión, el recubrimiento por centrifugación, el recubrimiento en cascada y el recubrimiento por cortina. Preferiblemente, la capa formadora de color incolora se aplica utilizando un dispositivo de recubrimiento en cascada o un dispositivo de recubrimiento en cortina, más preferiblemente sobre la lámina polimérica transparente

que incluye una capa adhesiva.

Preferiblemente, el espesor en seco de la capa formadora de color incolora es de entre 5 y 40 g/m², más preferiblemente de entre 7 y 25 g/m² y lo más preferiblemente de entre 10 y 15 g/m².

5 El precursor de documento de seguridad usado en el método de marcado por láser según la presente invención contiene al menos una capa formadora de color incolora que contiene un absorbedor de rayos infrarrojos, un compuesto formador de color y un aglutinante polimérico, pero preferiblemente contiene dos, tres o más capas formadoras de color incoloras para producir un documento de seguridad multicolor.

10 Preferiblemente, el precursor de documento de seguridad usado en el método de marcado por láser según la presente invención es un artículo multicolor que contiene al menos tres capas formadoras de color incoloras que contienen distintos absorbedores de luz infrarroja y compuestos formadores de color.

15 El absorbedor de luz infrarroja no sólo transmite el calor para la acción de formación de color, sino que también presenta la ventaja de que no hay, o hay una mínima, absorción en el espectro visible y, por tanto, de que no hay, o hay una mínima, interferencia con los colores formados por las una o más capas formadoras de color incoloras. Además, esto permite tener, por ejemplo, un fondo de color blanco puro en un documento de seguridad.

20 Compuestos formadores de color

Los compuestos formadores de color son compuestos incoloros o compuestos ligeramente amarillentos que reaccionan y dan una forma de color.

25 Preferiblemente, el compuesto formador de color se encuentra presente en la capa formadora de color incolora en una cantidad de 0,5 a 5,0 g/m², más preferiblemente en una cantidad de 1,0 a 3,0 g/m².

30 Para poner en práctica el método de marcado por láser en color de acuerdo con la presente invención, los siguientes mecanismos de reacción, y los compuestos formadores de color implicados, son adecuados para formar un tinte de color.

1. Fragmentación de un precursor de tinte incoloro

El mecanismo de reacción puede representarse como sigue:

35
$$\text{Tinte incoloro-FG} \rightarrow \text{Tinte}$$

en el que FG representa un grupo de fragmentación.

40 Un mecanismo de reacción así se explica más detalladamente en el documento **US 5243052** (POLAROID), que divulga la formación de color por fragmentación de un éster de carbonato mixto de un tinte de quinoftalona y un alcohol terciario que contiene no más de aproximadamente 9 átomos de carbono.

45 La fragmentación de un precursor de tinte incoloro puede ser catalizada o amplificada por generadores de ácido. Los tintes G-(18) a G-(36) divulgados en el documento **US 6100009** (FUJI) son catalizados o amplificados por generadores de ácido poliméricos basados en los compuestos A-(1) a A-(52), que también son adecuados como generadores de ácido en la presente invención.

50 Otro precursor de tinte incoloro preferido es el precursor de tinte leuco (CASRN104434-37-9) mostrado en el documento **EP 174054 A** (POLAROID), que divulga un método térmico de formación de imágenes para formar imágenes de color mediante la fragmentación unimolecular irreversible de una o más fracciones de carbamato térmicamente inestables de un compuesto orgánico para producir un cambio de color visualmente discernible de incoloro a coloreado.

55 La fragmentación de un precursor de tinte leuco puede ser un mecanismo de reacción en dos pasos representado por:

$$\text{Tinte leuco-FG} \rightarrow [\text{Tinte leuco}] \rightarrow \text{Tinte de color}$$

60 en el que FG representa un grupo de fragmentación.

65 La fragmentación de un precursor incoloro de tinte leuco puede ser catalizada o amplificada por ácidos y generadores de ácido. Los precursores de tinte leuco G-(1) a G-(17) divulgados en el documento **US 6100009** (FUJI) son catalizados o amplificados por generadores de ácido poliméricos basados en los compuestos A-(1) a A-(52), que también son adecuados como generadores de ácido en la presente invención.

2. Protonación de un tinte leuco tras la fragmentación de un precursor de donante de hidrógeno

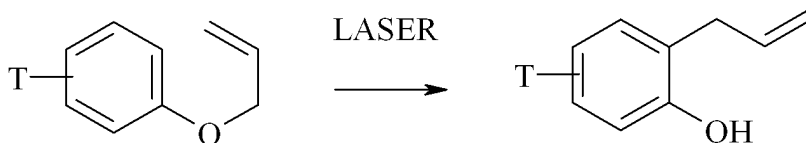
El mecanismo de reacción puede representarse como sigue:

5



en el que RG representa un grupo de reordenamiento.

10 Un compuesto donante de H-RG preferido es capaz de formar un compuesto que tiene un grupo fenol sustituido por alilo como parte de su estructura química (el resto del compuesto está representado por el grupo T) por calentamiento por láser:



15

Entre los compuestos donantes de H-RG preferidos se incluyen la 4-hidroxi-4'-aliloxi-difenilsulfona y la 4,4'-dialiloxi-difenilsulfona, cuya síntesis se divulga en el documento **EP 1452334 A** (RICOH).

20

A diferencia del compuesto donante de H-FG del mecanismo de reacción 2, el reordenamiento del precursor de donante de H en un donante de hidrógeno no produce ningún compuesto que tenga una temperatura de fusión más baja que la temperatura ambiente (20°C). Por consiguiente, la medida de seguridad de formación de ampollas que es posible con el compuesto donante de H-FG no puede obtenerse con los compuestos donantes de H-RG.

25

La formación de color según los mecanismos 2 y 3 anteriores consiste en reacciones de dos componentes en las que participan un tinte leuco y un precursor de donante de hidrógeno, es decir, un «compuesto donante de H-FG» o un «compuesto donante de H-RG», mientras que el primer mecanismo de reacción es una reacción de un componente. La ventaja de emplear una reacción de dos componentes para la formación de color es que puede mejorarse la estabilidad, especialmente la estabilidad de la vida de almacenamiento. La probabilidad de tener una formación de color no deseada debido a un calentamiento ambiental se ve reducida al pasar de una reacción de una etapa a una reacción de dos etapas que conlleva la formación del donante de H seguida por una reacción del donante de H formado con el tinte leuco.

30

35

El mecanismo de formación de color preferido es la protonación de un tinte leuco tras la fragmentación del donante de H, puesto que presenta las dos ventajas de la medida de seguridad de formación de ampollas y de la estabilidad mejorada de la vida de almacenamiento.

40

En una realización preferida de la capa incolora se utiliza una combinación de 4,4'-bis-(terc-butoxicarbonilo)-difenilsulfona (CASRN 129104-70-7), como el compuesto de donante de H-FG, con el tinte leuco lactona de cristal violeta (CASRN 1552-42-7).

3. Protonación de un tinte leuco tras un reordenamiento en un precursor de donante de H

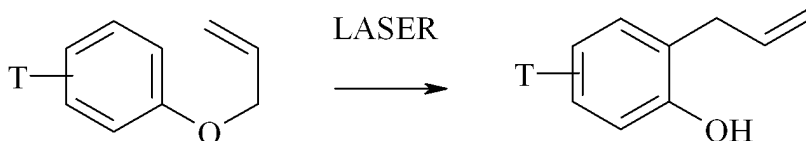


45

en el que RG representa un grupo de reordenamiento.

Un compuesto donante de H-RG preferido es capaz de formar un compuesto que tiene un grupo fenol sustituido por alilo como parte de su estructura química (el resto del compuesto está representado por el grupo T) por calentamiento por láser:

50



55

Entre los compuestos donantes de H-RG preferidos se incluyen la 4-hidroxi-4'-aliloxi-difenilsulfona y la 4,4'-dialiloxi-difenilsulfona, cuya síntesis se divulga en el documento **EP 1452334 A** (RICOH).

A diferencia del compuesto donante de H-FG del mecanismo de reacción 2, el reordenamiento del precursor de

donante de H en un donante de hidrógeno no produce ningún compuesto que tenga una temperatura de fusión más baja que la temperatura ambiente (20°C). Por consiguiente, la medida de seguridad de formación de ampollas que es posible con el compuesto donante de H-FG no puede obtenerse con los compuestos donantes de H-RG.

5 La formación de color según los mecanismos 2 y 3 anteriores consiste en reacciones de dos componentes en las que participan un tinte leuco y un precursor de donante de hidrógeno, es decir, un «compuesto donante de H-FG» o un «compuesto donante de H-RG», mientras que el primer mecanismo de reacción es una reacción de un componente. La ventaja de emplear una reacción de dos componentes para la formación de color es que puede mejorarse la estabilidad, especialmente la estabilidad de la vida de almacenamiento. La probabilidad de tener una
10 formación de color no deseada debido a un calentamiento ambiental se ve reducida al pasar de una reacción de una etapa a una reacción de dos etapas que conlleva la formación del donante de H seguida por una reacción del donante de H formado con el tinte leuco.

15 El mecanismo de formación de color preferido es la protonación de un tinte leuco tras la fragmentación del donante de H, puesto que presenta las dos ventajas de la medida de seguridad de formación de ampollas y de la estabilidad mejorada de la vida de almacenamiento.

En una realización preferida de la capa incolora se utiliza una combinación de 4,4'-bis-(terc-butoxicarboniloxi)-difenilsulfona (CASRN 129104-70-7), como el compuesto de donante de H-FG, con el tinte leuco lactona de cristal violeta (CASRN 1552-42-7).
20

Absorbedores de luz infrarroja

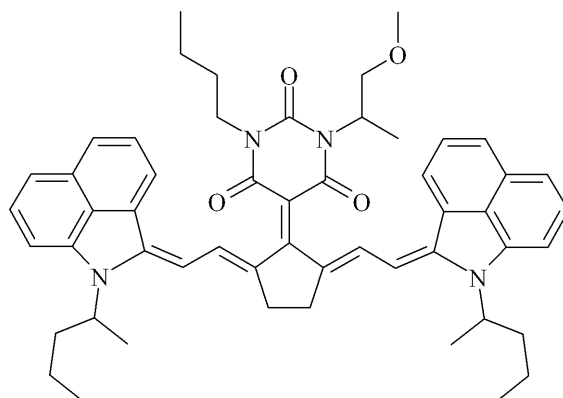
25 El absorbedor de luz infrarroja usado en la capa formadora de color incolora del método de marcado por láser color de acuerdo con la presente invención puede ser un tinte absorbedor de luz infrarroja, un pigmento orgánico absorbedor de luz infrarroja y un pigmento inorgánico absorbedor de luz infrarroja, pero el absorbedor de luz infrarroja es preferiblemente un tinte absorbedor de luz infrarroja.

30 La ventaja de emplear tintes absorbedores de luz infrarroja es que el espectro de absorción de un tinte absorbedor de luz infrarroja tiende a ser más limitado que el de un pigmento absorbedor de luz infrarroja. Esto permite producir artículos y documentos de seguridad multicolores a partir de precursores que presentan una pluralidad de capas incoloras que contienen distintos tintes absorbedores de luz infrarroja y compuestos formadores de color. Los tintes absorbedores de luz infrarroja con un valor λ_{\max} diferente pueden ser entonces atacados por láseres infrarrojos de longitud de onda de emisión correspondiente que provoquen la formación de color sólo en la capa incolora del tinte absorbedor de luz infrarroja atacado.
35

Entre los ejemplos adecuados de tintes absorbedores de luz infrarroja están incluidos, pero no están limitados a, índoles de polimetilo, tintes IR de complejo metálico, verde de indocianina, tintes de polimetina, tintes de croconio, tintes de cianina, tintes de merocianina, tintes de escuarilio, tintes de calcogenopiriloarilideno, tintes de complejo de tiolato de metal, tintes de bis(calcogenopirilo)polimetina, tintes de oxiindolicina, tintes de bis(aminoaril)polimetina, tintes de indolicina, tintes de pirilio, tintes quinoides, tintes de quinona, tintes de ftalocianina, tintes de naftalocianina, tintes azoicos, tintes de azometina (metalizada) y combinaciones de los mismos.
40

Entre los pigmentos absorbedores de luz infrarroja inorgánicos adecuados se incluyen el óxido de hierro, el negro de carbón y similares.
45

Un tinte absorbedor de luz infrarroja preferido es la 5-[2,5-bis-[2-[1-(1-metilbutil)-benz[cd]indol-2(1H)-ilideno]-etilideno]-ciclopentilideno]-1-butil-3-(2-metoxi-1-metiletil)-2,4,6-(1H,3H,5H)-pirimidinatriona (CASRN 223717-84-8), representada por la Fórmula IR-1:
50



IR-1

El tinte absorbedor de luz infrarroja IR-1 tiene un máximo de absorción λ_{\max} de 1052 nm, lo que lo hace muy adecuado para un láser Nd-YAG con una longitud de onda de emisión de 1064 nm.

- 5 Preferiblemente, el absorbedor de luz infrarroja está presente en la capa incolora en una cantidad de 0,05 a 1,0 g/m², más preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 0,5 g/m².

Compuestos generadores de ácido térmico

- 10 La fragmentación de un precursor de tinte incoloro en la capa formadora de color incolora del método de marcado por láser color de acuerdo con la presente invención puede ser catalizada o amplificada por ácidos y agentes generadores de ácido.

- 15 Los agentes generadores de ácido poliméricos basados en los compuestos polimerizables etilénicamente insaturados A-(1) a A-(52) divulgados en el documento **US 6100009** (FUJI) pueden ser agentes generadores de ácido térmico adecuados.

- 20 Los compuestos A-(1) a A-(52) divulgados en el documento **US 6100009** (FUJI), que carecen del grupo polimerizable etilénicamente insaturado, son agentes generadores de ácido no-poliméricos adecuados.

- 25 Preferiblemente, el agente generador de ácido térmico está presente en la cantidad de 10 a 20% en peso, más preferiblemente de 14 en 16% en peso, con respecto al peso seco total de la capa incolora.

Aglutinantes poliméricos

- 25 En principio, puede usarse cualquier aglutinante polimérico adecuado que no impide la formación de color en la capa incolora del método de marcado por láser color según la presente invención. El aglutinante polimérico puede ser un polímero, un copolímero o una combinación de los mismos.

- 30 En una realización preferida, especialmente cuando la capa incolora contiene un precursor de donante de hidrógeno y un tinte leuco como compuesto formador de color, el aglutinante polimérico es un polímero o un copolímero de un etileno clorado. Preferiblemente, el aglutinante polimérico contiene al menos un 85% en peso de un etileno clorado y entre un 0% en peso y un 15% en peso de acetato de vinilo, en ambos casos con respecto al peso total del aglutinante polimérico. Preferiblemente, el aglutinante polimérico contiene cloruro de vinilo como el etileno clorado, y
- 35 opcionalmente cloruro de vinilideno como un segundo etileno clorado.

En la realización lo más preferida de la presente invención, el aglutinante polimérico incluye preferiblemente al menos un 90% en peso de cloruro de vinilo con respecto al peso total del aglutinante polimérico.

- 40 El aglutinante polimérico incluye preferiblemente al menos un 95% en peso de cloruro de vinilo y de acetato de vinilo con respecto al peso total del aglutinante polimérico.

- 45 Preferiblemente, el aglutinante polimérico está presente en la capa formadora de color incolora en una cantidad de 5 a 30 g/m², más preferiblemente en una cantidad de 7 a 20 g/m².

- 50 En la realización lo más preferida, la capa incolora en el método de marcado por láser en color de un artículo según la presente invención incluye la 4,4'-bis-(terc-butoxicarbonilo)-difenilsulfona como precursor de donante de hidrógeno y la lactona de cristal violeta como el compuesto formador de color y un copolímero de un etileno clorado como aglutinante polimérico.

Soportes poliméricos marcables por láser

- 55 El soporte polimérico marcabable por láser del método de marcado por láser color según la presente invención se selecciona del grupo que consta de policarbonato, cloruro de polivinilo, poliestireno, poliestireno-acrilonitrilo-butadieno y copolímeros de los mismos.

- 60 El marcado por láser produce un cambio de color de blanco a negro en un soporte marcabable por láser a través de la carbonización del polímero que es provocada por calentamiento local. La literatura de patente y otra literatura contienen declaraciones contradictorias en cuanto a la necesidad de usar "aditivos láser" específicos para un u otro polímero. Se supone que esto se debe a que los aditivos particulares que a menudo se añaden a los plásticos con otros fines (por ejemplo, como material de carga, como colorante o como retardante de llama) también pueden fomentar el resultado del marcado por láser. En la literatura se mencionan con frecuencia en particular el policarbonato, el tereftalato de polibutileno (PBT) y el acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) como "marcabable por láser incluso sin aditivo", pero, incluso en el caso de estos polímeros, a menudo se añaden aditivos para mejorar aún más
- 65 la marcabilidad por láser.

Capas marcables por láser

En el método de marcado por láser color según la presente invención, la capa marcapable por láser incluye:

- 5 i) un aditivo láser y
ii) un polímero seleccionado del grupo que consta de poliestireno, policarbonato y acrilonitrilo de poliestireno.

Los aditivos láser, tales como el negro de carbón, se utilizan en concentraciones tan pequeñas que prácticamente no contribuyen nada al color de la capa marcapable por láser.

10 El uso de una capa marcapable por láser aplicada sobre un soporte en lugar de un soporte marcapable por láser presenta la ventaja de que puede usarse un soporte que tenga mejores propiedades físicas que los soportes marcables por láser, tales como, por ejemplo, una flexibilidad más alta que un soporte de policarbonato.

15 Entre los soportes adecuados para la capa marcapable por láser se incluyen los descritos anteriormente en la sección sobre "Láminas poliméricas". Preferiblemente, el soporte es un soporte de tereftalato de polietilenglicol (PETG) o un soporte de tereftalato de polietileno (PET), más preferiblemente un soporte de tereftalato de polietileno biaxialmente estirado (PET-C) que puede estar transparente o opaco.

20 Entre los polímeros adecuados se incluyen el policarbonato (PC), el tereftalato de polietileno (PET), el tereftalato de polibutileno (PBT), el cloruro de polivinilo (PVC), el poliestireno (PS) y copolímeros de los mismos, tales como, por ejemplo, el poliéster-carbonato aromático y el acrilonitrilo butadieno estireno (ABS). También puede usarse una mezcla de dos o más de estos polímeros.

25 Se han desarrollado varios aditivos para fomentar y estimular el cambio de color en materiales poliméricos. Como consecuencia de la adición de un "aditivo láser" -una sustancia que absorbe la luz láser y la convierte en calor-, pueden mejorarse la aportación de calor y la carbonización. Esto es así incluso para polímeros, tales como el policarbonato, que se carbonizan fácilmente por sí solos. Entre los plásticos marcables por láser que son difíciles de tratar con láser se cuentan el polietileno, el polipropileno, la poliamida, el polioximetileno, el poliéster, el
30 polimetacrilato de metilo, el poliuretano y copolímeros de los mismos.

Entre los aditivos láser adecuados se incluyen el metal de antimonio, el óxido de antimonio, el negro de carbón, la mica (filosilicato) recubierta con óxidos de metal y óxidos mixtos de estaño-antimonio. Aditivos laser adecuados son aditivos basados en varios óxidos mixtos fosforados de hierro, cobre, estaño y/o antimonio, tal y como se describe
35 en el documento **WO 2006/042714** (TICONA).

En una realización preferida del precursor de documento de seguridad, la capa marcapable por láser contiene partículas de negro de carbón como aditivo láser. Esto evita utilizar metales pesados en la fabricación de estos documentos de seguridad. Los metales pesados son menos deseables desde un punto de vista ecológico y también
40 pueden causar problemas a las personas con alergia de contacto a los metales pesados.

Entre los negros de carbón adecuados se incluyen Pigment Black 7 (por ejemplo Carbon Black MA8™ de MITSUBISHI CHEMICAL), Regal™ 400R, Mogul™ L, Elftex™ 320 de CABOT Co., o Carbon Black FW18, Special Black 250, Special Black 350, Special Black 550, Printex™ 25, Printex™ 35, Printex™ 55, Printex™ 90 y Printex™
45 150T de DEGUSSA.

El uso de estos aditivos láser puede causar una coloración indeseada del fondo del documento de seguridad. Por ejemplo, una concentración demasiado elevada de negro de carbón en una capa marcapable por láser basada en policarbonato da lugar a documentos de seguridad grises. Cuando se requiere un fondo blanco para el documento
50 de seguridad, a la composición usada para fabricar la capa marcapable por láser puede añadirse un pigmento blanco. Preferiblemente, se emplea un pigmento blanco que tiene un índice de refracción mayor que 1,60. El dióxido de titanio es un pigmento preferido.

Sin embargo, la mayoría de los pigmentos blancos que tienen un índice de refracción mayor que 1,60, tales como el dióxido de titanio, también tienen una alta densidad específica, lo que resulta en problemas en cuanto a la estabilidad de dispersión de las composiciones marcables por láser usadas para fabricar la capa marcapable por láser. En la presente invención se resolvieron ambos problemas del fondo blanco y de la estabilidad de dispersión usando una dispersión de partículas de negro de carbón que tienen un pequeño tamaño medio de partícula y están
55 presentes en baja concentración.

60 El tamaño de partícula medio en número de las partículas de negro de carbón se encuentra, preferiblemente, entre 5 nm y 250 nm, más preferiblemente entre 10 nm y 100 nm y lo más preferiblemente entre 30 nm y 60 nm. El tamaño medio de partícula de las partículas de negro de carbón puede determinarse mediante un Particle Sizer B190plus de Brookhaven Instruments basado en el principio de dispersión de luz dinámica. Los ajustes de medición del B190plus son: 5 ensayos a 23°C, ángulo de 90°, longitud de onda de 635 nm y gráficos = función de corrección.
65

Para evitar la coloración gris del fondo de un documento de seguridad, hay negro de carbón preferiblemente presente en una concentración inferior a un 0,1 % en peso, más preferiblemente presente en una concentración en el rango de 0,005 a 0,03 % en peso, con respecto al peso total del (de los) polímero(s) marcable(s) por láser.

5 Láminas poliméricas

En la presente invención, la capa formadora de color incolora que contiene un absorbedor de luz infrarroja, un aglutinante polimérico y un compuesto formador de color se aplica preferiblemente sobre la lámina polimérica, pero puede también aplicarse sobre el soporte marcable por láser.

10 La lámina polimérica y/o el soporte marcable por láser puede (pueden) recubrirse con una capa adhesiva para mejorar la calidad de adhesión y de recubrimiento.

Preferiblemente, la lámina polimérica es una lámina de tereftalato de polietileno biaxialmente estirada.

15 En una realización preferida, la lámina polimérica es una lámina polimérica transparente.

En una realización más preferida, la lámina polimérica es una lámina de tereftalato de polietileno transparente biaxialmente estirada que opcionalmente está provista con una capa adhesiva.

20 En la presente invención, la capa formadora de color incolora que contiene un absorbedor de luz infrarroja, un aglutinante polimérico y un compuesto formador de color se aplica preferiblemente sobre una lámina de tereftalato de polietileno biaxialmente estirada que opcionalmente está provista con una capa adhesiva.

25 La transparencia de la lámina de tereftalato de polietileno biaxialmente estirada es necesaria para que la luz láser infrarroja pueda penetrar hasta la capa formadora de color incolora y para que puedan observarse en y debajo de la(s) capa(s) formadora(s) de color incolora(s) marcada(s) por láser información y datos gráficos, por ejemplo, una impresión de seguridad y guiloches.

30 Otra ventaja de emplear una lámina de tereftalato de polietileno biaxialmente estirada como la lámina polimérica es que es muy duradera y resistente a las influencias mecánicas (flexión, torsión, rayado), las sustancias químicas y los cambios de humedad y de temperatura. Esto es especialmente útil para documentos de seguridad tales como tarjetas de identificación y tarjetas de crédito, para las que el uso diario medio ha aumentado sustancialmente en los últimos tiempos desde menos de 1 vez a la semana hasta 4 veces al día. El cuerpo de tarjeta ha de soportar no sólo este mayor uso, sino también las condiciones de almacenamiento asociadas. Las tarjetas ya no se dejan bien guardadas en armarios en casa o en carteras que apenas se abren, sino que ahora se meten sueltas en bolsillos, bolsos, bolsas de deporte, etc., listas para su uso inmediato. El PVC (policloruro de vinilo) es el material más empleado para fabricar tarjetas de plástico, pero el cuerpo de tarjeta tiene baja durabilidad, lo que se traduce en una vida útil real de tan sólo 1 a 3 años, mucho menor que la vida útil de los, a menudo caros, chips incorporados en las tarjetas. Otros materiales como el Teslin™ y el ABS sólo son indicados para tarjetas de baja calidad o de un solo uso. El PC (policarbonato) puede utilizarse para producir carnés de identidad más seguros y de vida más larga, pero tiene un alto coste de producción y una baja resistencia a la torsión, al rayado y a los productos químicos.

45 La lámina de tereftalato de polietileno biaxialmente estirada (una lámina de PET-C) debe ser lo suficientemente gruesa como para ser autoportante, pero lo suficientemente delgada como para que sea posible incorporar otras capas, láminas y el soporte en el formato especificado para documentos de seguridad en, por ejemplo, la norma ISO 7810 para carnés de identidad. El espesor de la lámina de PET-C es preferiblemente de entre 10 µm y 200 µm, más preferiblemente de entre 10 µm y 100 µm, y lo más preferiblemente de entre 30 µm y 65 µm.

50 La lámina polimérica transparente con la al menos una capa formadora de color incolora puede laminarse sobre un soporte, por ejemplo, el soporte polimérico marcable por láser o un soporte recubierto con la capa marcable por láser para generar un color negro, dando lugar a un precursor de documento de seguridad en el que la capa formadora de color incolora está intercalada (*sandwich*) entre la lámina polimérica transparente y el soporte. Pueden insertarse láminas y capas adicionales, por ejemplo, otras capas formadoras de color incoloras que tengan distintos absorbedores de luz infrarroja y compuestos formadores de color, entre el soporte y la lámina polimérica transparente. En el caso de un documento de seguridad totalmente coloreado, hay al menos tres capas formadoras de color incoloras presentes entre la lámina polimérica y el soporte para poder formar, por ejemplo, los colores CMYK.

60 En una realización preferida, el precursor de documento de seguridad es simétrico, es decir, las mismas capas y láminas se encuentran presentes a ambos lados del soporte. Esto tiene las ventajas de que ambos lados pueden marcarse por láser a todo color y de que se evita eficazmente un posible curvado del documento de seguridad debido a una construcción asimétrica del mismo.

65 Para cumplir con el formato especificado por la norma ISO 7810 para documentos de seguridad, la lámina polimérica y el soporte tienen un espesor de entre aproximadamente 6 µm y aproximadamente 250 µm, más preferiblemente de

entre aproximadamente 10 µm y aproximadamente 150 µm, y lo más preferiblemente de entre aproximadamente 20 µm y aproximadamente 100 µm.

5 En el caso de una capa marcable por láser, el soporte puede ser transparente, traslúcido u opaco y puede seleccionarse entre soportes de tipo papel y soportes poliméricos bien conocidos de la tecnología fotográfica.

10 En una realización preferida, el soporte es un soporte opaco. La ventaja de un soporte opaco, preferiblemente de color blanco, es que cualquier información sobre el documento de seguridad es más fácilmente legible y que una imagen en color es más atractiva. El soporte es preferiblemente un material extrudido de un solo componente, pero también puede ser un material coextrudido. PET/PETG y PET/PC son ejemplos de materiales coextrudidos adecuados. Entre los soportes de tipo papel se incluyen el papel ordinario, el papel de alto brillo, el papel recubierto de polietileno y el papel recubierto de polipropileno.

15 Entre los soportes poliméricos adecuados para una capa marcable por láser y láminas poliméricas se incluyen el propionato de acetato de celulosa o el butirato de acetato de celulosa, poliésteres tales como el tereftalato de polietileno y el naftalato de polietileno, poliamidas, policarbonatos, poliimidas, poliolefinas, poliacetales de vinilo, policloruros de vinilo, poliéteres y polisulfoamidas. Como soporte polimérico también puede utilizarse papel sintético, por ejemplo, papel sintético Synaps™ de Agfa-Gevaert NV. Otros ejemplos de soportes poliméricos de alta calidad útiles para la presente invención incluyen los poliésteres opacos blancos y mezclas de extrusión de tereftalato de polietileno y polipropileno. Como soporte también puede usarse el Teslin™.

20 Se prefieren los soportes de película de poliéster para una capa marcable por láser y láminas poliméricas y, en especial, los soportes de tereftalato de polietileno gracias a sus excelentes propiedades de estabilidad dimensional. Cuando se emplea un poliéster de este tipo como material de soporte, puede emplearse una capa adhesiva para mejorar la adherencia de las capas, las láminas y/o los laminados al soporte.

25 En una realización preferida del precursor de documento de seguridad, el soporte es cloruro de polivinilo, policarbonato o poliéster, prefiriéndose cloruro de polivinilo, policarbonato o poliéster blanqueado o coloreado. Preferiblemente, el soporte de poliéster es un soporte de tereftalato de polietileno (PET) o de tereftalato de polietilenglicol (PETG).

30 En lugar de un soporte blanqueado o coloreado, el soporte puede recubrirse con una capa opacificante. Tal capa opacificante contiene preferiblemente un pigmento blanco con un índice de refracción mayor que 1,60, preferiblemente mayor que 2,00, y lo más preferiblemente mayor que 2,60. Los pigmentos blancos pueden emplearse por separado o combinados. Entre los pigmentos blancos adecuados se incluyen los pigmentos blancos C.I. 1, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 14, 17, 18, 19, 21, 24, 25, 27, 28 y 32. Preferiblemente se emplea dióxido de titanio como pigmento con un índice de refracción superior a 1,60. El óxido de titanio se da en las formas cristalinas del tipo anatasa, del tipo rutilo y del tipo brookita. En la presente invención se prefiere el tipo rutilo porque tiene un índice de refracción muy elevado y manifiesta un alto poder cubriente.

35 En una realización del precursor de documento de seguridad, el soporte es un cloruro de polivinilo opacificado, un policarbonato opacificado o un poliéster opacificado.

40 La fabricación de láminas y soportes de PET-C es bien conocida en la técnica de la fabricación de soportes adecuados para películas fotográficas de haluro de plata. Por ejemplo, el documento **GB 811066** (ICI) **enseña** un proceso para fabricar películas biaxialmente orientadas de tereftalato de polietileno.

45 Preferiblemente, los soportes y láminas de tereftalato de polietileno están biaxialmente estirados, con un factor de estiramiento de al menos 2,0, más preferiblemente de al menos 3,0, y lo más preferiblemente de aproximadamente 3,5. La temperatura a la que tiene lugar el estiramiento es preferiblemente de alrededor de 160°C.

50 En el documento **US 2008238086** (AGFA), por ejemplo, se han descrito métodos para obtener soportes y láminas de tereftalato de polietileno opacos y biaxialmente orientados.

55 Capas adhesivas

60 La lámina polimérica y el soporte polimérico pueden dotarse de una o más capas adhesivas. Esto presenta la ventaja de que se mejora la adhesión entre una capa, tal como la capa incolora, y la lámina polimérica o el soporte polimérico. La lámina polimérica transparente incluye preferiblemente una capa adhesiva sobre la que se aplica la capa incolora.

65 Las capas adhesivas útiles para esta finalidad son bien conocidas en la técnica fotográfica e incluyen, por ejemplo, polímeros de cloruro de vinilideno tales como los terpolímeros de cloruro de vinilideno/acrilonitrilo/ácido acrílico o los terpolímeros de cloruro de vinilideno/acrilato de metilo/ácido itacónico.

La aplicación de capas adhesivas es bien conocida en la técnica de fabricación de soportes de poliéster para

películas fotográficas de haluro de plata. La preparación de capas adhesivas de este tipo se divulga, por ejemplo, en los documentos **US 3649336** (AGFA) y **GB 1441591** (AGFA).

5 Entre los copolímeros de cloruro de vinilideno adecuados se incluyen: el copolímero de cloruro de vinilideno, N-terc-butilacrilamida, n-butilacrilato y N-vinil pirrolidona (por ejemplo, 70:23:3:4), el copolímero de cloruro de vinilideno, N-terc.-butilacrilamida, n-butil acrilato y ácido itacónico (por ejemplo, 70:21:5:2), el copolímero de cloruro de vinilideno, N-terc-butilacrilamida, y ácido itacónico (por ejemplo, 88:10:2), el copolímero de cloruro de vinilideno, n-butilmaleimida y ácido itacónico (por ejemplo, 90:8:2), el copolímero de cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno y ácido metacrílico (por ejemplo, 65:30:5), el copolímero de cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo y ácido itacónico (por ejemplo, 70:26:4), el copolímero de cloruro de vinilo, n-butil acrilato y ácido itacónico (por ejemplo, 66:30:4), el copolímero de cloruro de vinilideno, n-butil acrilato y ácido itacónico (por ejemplo, 80:18:2), el copolímero de cloruro de vinilideno, acrilato de metilo y ácido itacónico (por ejemplo, 90:8:2), el copolímero de cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, N-terc-butilacrilamida y ácido itacónico (por ejemplo, 50:30:18:2). Todas las proporciones indicadas entre paréntesis en susodichos copolímeros se refieren a proporciones en peso.

15 En una realización preferida, la capa adhesiva tiene un espesor seco de no más de 2 μm ó preferiblemente de no más de 200 mg/m^2 .

20 Disolventes orgánicos

Para aplicar la capa incolora marcapapel por láser se pueden emplear uno o más disolventes orgánicos. El uso de un disolvente orgánico facilita la disolución del aglutinante polimérico e ingredientes específicos tales como el tinte absorbedor de luz infrarroja.

25 Un disolvente orgánico preferido es la metil etil cetona (MEK), ya que reúne un alto poder solubilizante para una amplia gama de ingredientes y ofrece, al aplicarse la capa incolora, un buen equilibrio entre el secado rápido de la(s) capa(s) incolora(s) y el riesgo de incendio o de explosión, permitiendo así elevadas velocidades de recubrimiento.

30 Otras medidas de seguridad

Se utilizan diversos medios de seguridad para evitar falsificaciones de documentos de identificación. Una solución consiste en la superposición de líneas o guilliches sobre una imagen de identificación, tal como una fotografía. De esta manera, si se imprime cualquier material con posterioridad, los guilliches aparecen en blanco sobre un fondo negro añadido. Otras soluciones consisten en la adición de elementos de seguridad, como información impresa con tinta que reacciona a la radiación ultravioleta, microletras ocultas en una imagen o texto, etc.

El documento de seguridad obtenido de acuerdo con el método de la presente invención puede incluir otras medidas de seguridad, como motivos anticopia, guilliches, texto repetido, miniimpresión, microimpresión, nanoimpresión, efecto de irisación, código de barras 1D, código de barras 2D, fibrillas coloreadas, fibrillas fluorescentes y planchetes, pigmentos fluorescentes, OVD y DOVID (como hologramas, hologramas en 2D y 3D, kinegramas™, sobreimpresión, estampado en relieve, perforaciones, pigmentos metálicos, materiales magnéticos, colores metaméricos, microchips, chips de RFID, imágenes obtenidas con OVI (tinta ópticamente variable) como tintas iridiscentes o fotocromáticas, imágenes obtenidas con tinta termocrómica, pigmentos y tintes fosforescentes, marcas de agua, incluidas marcas de agua en dos o varios tonos, imágenes fantasma e hilos de seguridad.

45 Una combinación del documento de seguridad obtenido de acuerdo con el método de la presente invención con una de las medidas de seguridad anteriores aumenta la dificultad de falsificación del documento.

50 **Ejemplos**

Materiales

Salvo que se especifique lo contrario, todos los materiales utilizados en los siguientes ejemplos pueden obtenerse fácilmente a través de fuentes convencionales tales como ALDRICH CHEMICAL CO. (Bélgica) y ACROS (Bélgica). El agua utilizada fue agua desmineralizada.

Hydran™ APX101H es un líquido acuoso de uretano de poliéster de tipo ionómero en el que se usan segmentos de poliéster basados en ácido tereftálico, etilenglicol y diisocianato de hexametileno, disponible a través de DIC Europe GmbH.

60 **Resorcinol** de Sumitomo Chemicals.

Resor-sol es una solución acuosa al 7,4% en peso de resorcinol (pH 8).

Par es una resina de formaldehído-dimetiltrimetilolamina de Cytec Industries.

PAR-sol es una solución acuosa al 40% en peso de Par.

PEA es Tospearl 120 de Momentive Performance Materials.

65 **PEA-sol** es una dispersión al 10% en peso (50/50) de agua/etanol de PEA.

Dowfax™ 2A1 de Pilot Chemicals C es un disulfonato de alquilodifenilóxido (4,5% en peso).

DOW-sol es una solución al 2,5% en peso de **Dowfax™ 2A1** en isopropanol.

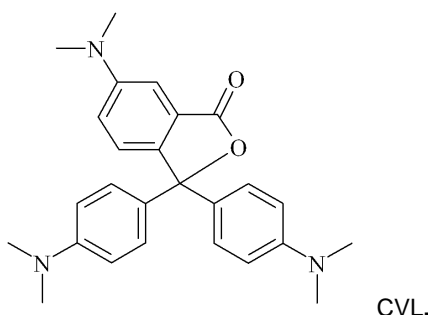
MEK es una abreviatura utilizada para metil etil cetona.

Sunvac™ HH es un copolímero de 86% en peso de cloruro de vinilo y 14% en peso de acetato de vinilo, disponible a través de Suny Chem International Co., Ltd, China.

5 **Baysilon** es el aceite de silicona Baysilon™ Lackadditive MA, disponible a través de BAYER.

HDP es el precursor de donante de hidrógeno CASRN 129104-70-7 preparado según la síntesis tal y como se muestra en la página 31 del documento **EP 605149 A** (JUJO PAPER) para el compuesto (19).

CVL es lactona de cristal violeta (CASRN 1552-42-7), disponible a través de Pharmorgana:



Solbin™ A es un copolímero de 92% de cloruro de vinilo, 3% de acetato de vinilo y 5% de alcohol vinílico de NISSIN CHEMICAL Co.

15 **T04** es un polímero de tereftalato de polietileno de Agfa-Gevaert NV que tiene un T_g de 80,5°C, una viscosidad inherente de 0,60 dl/g y un índice de fluidez (*melt flow index*) de 34,8 ml/10 min. a 270°C/1,20 kg, determinándose la viscosidad inherente en una solución de 0,5 g/dl de 60% en peso de fenol y 40% en peso de orto-diclorobenceno a 25°C en un viscosímetro Ubbelohde.

20 **SAN 124** es un copolímero de estireno-acrilonitrilo de DOW Chemical que contiene un 28,5% en peso de acrilonitrilo y un 71,5% en peso de estireno y que tiene un M_n de 53.940, un M_w de 109.350, un T_g de 108,1°C y un índice de fluidez de 37,9 ml/10 min. a 270°C/1,20 kg.

TiO₂ es Renol-white/PTX 506, un *masterbatch* (concentrado de color) de CLARIANT GmbH que contiene un 65% en peso de TiO₂ y un 35% en peso de poliéster.

BS es una abreviatura de una solución al 10% en peso en MEK del aceite de silicona Baysilon™ OI A, disponible a través de BAYER y usado como tensioactivo.

25 **Sartomer™ CD561** es diacrilato de hexanodiol alcoxilado de SARTOMER.

Empera™ 171M es un poliestireno, disponible a través de INEOS.

Zylar™ 631 es un copolímero de estireno, butadieno y metacrilato de metilo de INEOS NOVA SERVICES BV.

TPO es una abreviatura de una solución al 10% en peso en MEK de óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenil-fosfina, disponible bajo la marca comercial Darocur™ TPO a través de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

30 **PS-sol** es una solución al 30% en peso de Empera™171M en MEK.

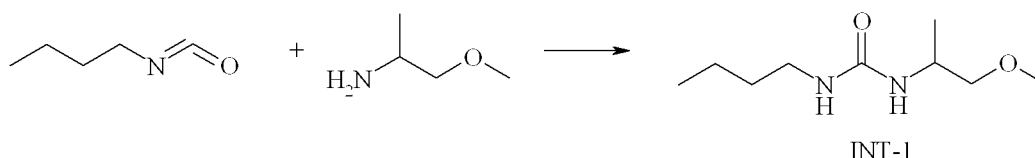
Special Black™ 25 es un negro de carbón que tiene un tamaño de partícula primario de alrededor de 56 nm y una superficie específica BET de 45 m²/g, disponible a través de EVONIK (DEGUSSA).

IR-1 es el tinte absorbedor de luz infrarroja CASRN 223717-84-8 que se preparó tal y como se describe más adelante.

35 La síntesis del intermedio INT-5 se llevó a cabo en modo de cascada sin purificación de los intermedios INT-1, INT-2, INT-3 y INT-4, tal y como se describe más adelante:

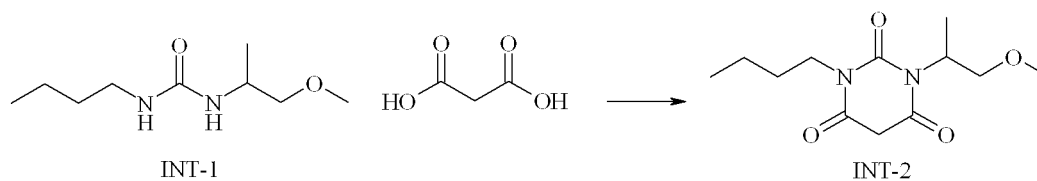
Intermedio INT-1

40



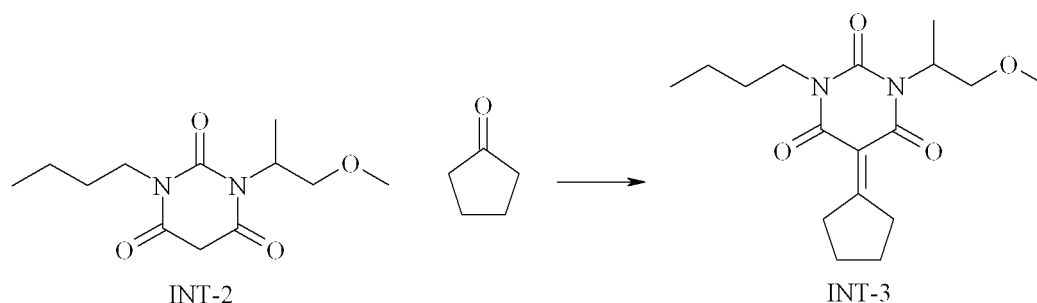
45 A una solución de isocianato de butilo (1,03 eq.) en tolueno (70 ml/mol) a 50°C se le añadió 2-amino-1-metoxipropano (1,00 eq.) durante 2 horas. Tras agitar durante 30 minutos, los excesos de tolueno y del reactante se aislaron por destilación a 85°C / 50 mbar y a 85°C / 20 mbar, respectivamente. Se dejó que la mezcla alcanzase la presión atmosférica bajo una manta de nitrógeno.

Intermedio INT-2



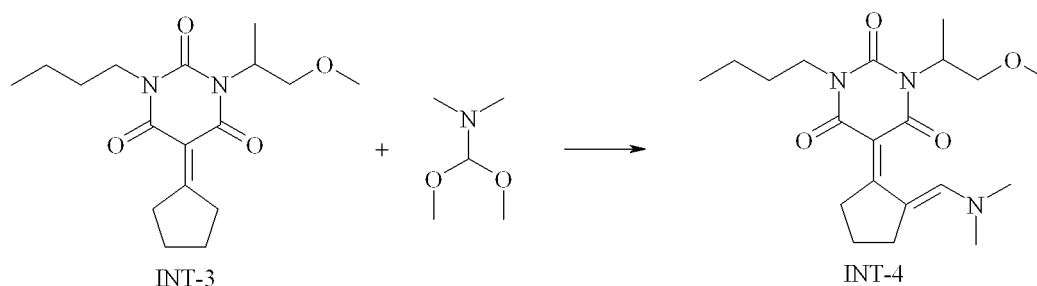
Al residuo caliente (INT-1) se le añadieron consecutivamente ácido acético (140 ml/mol), ácido malónico (1,00 eq.) y anhídrido acético (2,00 eq.). A continuación, la mezcla de reacción se calentó suavemente con agitación hasta 90°C. La mezcla se agitó durante 2,5 horas a 90°C, y luego se añadió metanol (70 ml/mol), antes de calentarla a reflujo durante 45 minutos. A continuación, los disolventes se eliminaron a 100°C / 70 mbar. Se enfrió a 30°C y luego se añadió metil t. butil éter (MTBE) (300 ml/mol). Esta mezcla se extrajo tres veces con una solución acuosa al 5% de NaCl y dos veces con una solución acuosa saturada de NaCl. El MTBE se aisló por destilación a 95°C / 70 mbar. El resto de agua se eliminó azeotrópicamente con tolueno. Se dejó que la mezcla alcanzase la temperatura ambiente bajo una manta de nitrógeno a presión atmosférica.

Intermedio INT-3



Al residuo (INT-2) se le añadieron consecutivamente, bajo una manta de nitrógeno a temperatura ambiente, ciclopentanona (1,10 eq.), acetato de amonio (0,07 eq.) y metanol (150 ml/mol). A continuación se calentó a reflujo durante 4,5 horas antes de aislar el metanol por destilación a 50 mbar. Los restos de metanol y de agua se eliminaron azeotrópicamente con tolueno. Tras enfriar hasta temperatura ambiente, se añadió tolueno (0,108 kg/mol). Esta solución se filtró a través de un filtro de acero inoxidable recubierto de sílice (30 g/mol). El reactor y la torta de filtro se lavaron con tolueno (4 x 50 ml/mol). Esta solución de INT-3 se usó directamente en la siguiente etapa.

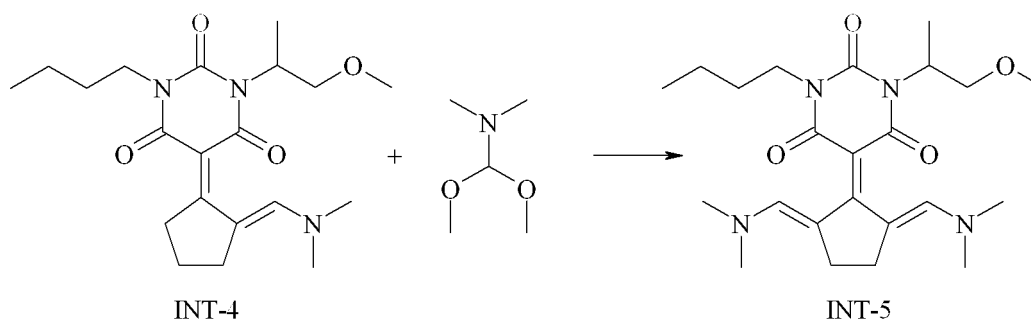
Intermedio INT-4



A la solución de tolueno de INT-3 se le añadió ácido acético (1,00 eq.) a temperatura ambiente. Bajo una manta de nitrógeno, se añadió rápidamente (10 minutos) DMF-DMA (1,13 eq.) a 10°C. Después de 5 minutos, se añadió *n*-hexano (830 ml/mol) y, luego, tras 30 minutos, una porción adicional de *n*-hexano (415 ml/mol). Se agitó durante al menos 1 hora (cristalización) y luego se recogió INT-4 por filtración. Se lavó con *n*-hexano / tolueno (100 ml/mol) y *n*-hexano (3x 125 ml/mol) y, luego, el producto INT-4 se digirió con *n*-hexano (500 ml/mol), se filtró y se secó a 25°C durante 24 horas.

Intermedio INT-5

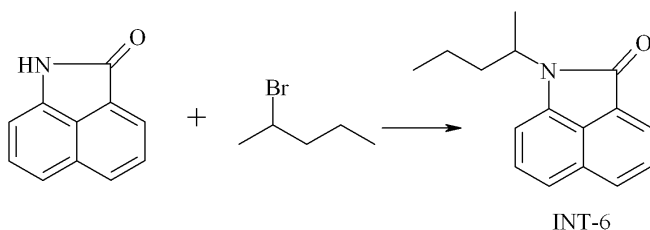
35



Se le añadió DMF-DMA (3,49 eq.) en una porción a una suspensión de INT-4 en acetato de etilo (320 ml/mol) bajo una manta de nitrógeno a temperatura ambiente. La mezcla se calentó hasta 65°C y se agitó a 65°C durante 25 minutos. Al mismo tiempo que se enfriaba rápidamente hasta 15°C, se añadió simultáneamente una mezcla de MTBE (640 ml/mol) y *n*-hexano (160 ml/mol). Tras agitarlo durante 15 minutos, el producto se filtró y se lavó consecutivamente con acetato de etilo / MTBE 80/20 (200 ml/mol), acetato de etilo / *n*-hexano 80/20 (200 ml/mol), acetato de etilo / *n*-hexano 50/50 (200 ml/mol) y *n*-hexano (200 ml/mol). El producto (INT-5), bastante inestable, se secó a 25°C durante 24 horas.

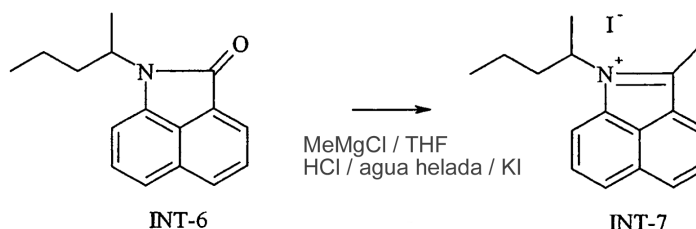
La síntesis del intermedio INT-7 se llevó a cabo en modo de cascada sin purificación del intermedio INT-6, tal y como se describe a continuación:

Intermedio INT-6



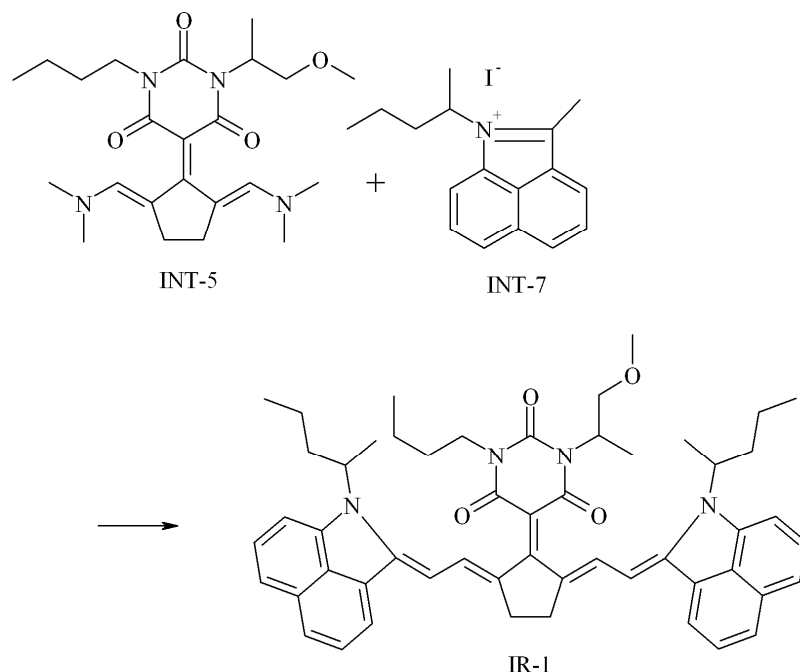
A una solución de 1,8-naftolactama (1,00 eq.) en sulfolan (250 ml/mol) a 70°C se le añadieron yoduro de potasio (0,20 eq.) y dimetilaminopiridina (DMAP) (0,135 eq.) bajo una manta de nitrógeno. A esta mezcla se le añadieron hidróxido de potasio (KOH) (0,60 eq.) y 2-bromopentano (0,50 eq.). Después de 1 hora a 70 - 75°C, se añadió otra porción de KOH (0,60 eq.) y de 2-bromopentano (0,50 eq.), al mismo tiempo que se eliminaba por destilación el producto secundario penteno. Este proceso se repitió dos veces. Tras enfriarse, la mezcla de reacción se diluyó con MTBE (1 l/mol) y se lavó con agua. La capa de agua se volvió a extraer con MTBE. Los extractos combinados se lavaron consecutivamente con una solución acuosa al 15% de NaCl, una solución acuosa al 10% de NaCl que contenía 4% de HCl, una solución acuosa al 15% de NaCl que contenía 1% de NaHCO₃ y una solución acuosa al 25% de NaCl. El MTBE se aisló por destilación y el resto de agua se eliminó azeotrópicamente con tolueno. El producto crudo INT-6 (aceite) se usó sin modificación adicional.

Intermedio INT-7



A una solución de INT-6 (1,00 eq.) en THF (100 ml/mol) a temperatura ambiente se le añadió cloruro de magnesio de metilo (1,28 eq.) durante 45 minutos (55 - 60°C) bajo una manta de nitrógeno. Tras agitarse durante 1 hora a 55°C, la mezcla de reacción se añadió a una mezcla de HCl (3,9 eq.) en agua helada (3,66 kg/mol). Después de eliminar el THF por destilación, la solución acuosa se filtró y se añadió a una solución de KI (2,00 eq.) en agua (2,1 l/mol). Después de cristalizar, el producto crudo INT-7 se filtró y se lavó consecutivamente con agua (2,55 l/mol) y acetato de etilo (2,55 l/mol) y se secó a 40°C. Rendimiento: 76%.

Absorbedor de luz infrarroja IR-1



A una suspensión agitada de INT-5 (1,00 eq.) en acetato de metilo (4 l/mol) a 50°C se le añadió INT-7 en porciones (2,10 eq.) durante 5 minutos. Tras agitar durante 1 hora a 55°C, se añadieron 2 porciones adicionales de INT-7 (0,016 eq. cada una). Tras agitarse durante 2,5 horas a 55°C, la mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente. El producto crudo IR-1 se aisló por filtración y se lavó con acetato de etilo (4 l/mol). Después de digerirse en agua (con el fin de eliminar sales) (4 l/mol), filtrarse y lavarse con agua (2 l/mol) y MTBE (1,5 l/mol), el producto se secó a 40°C. Rendimiento: 92%.

LMB2 es PETix™ OLE 100, un laminado disponible en Agfa-Gevaert NV que comprende un tereftalato de polietileno biaxialmente estirado que tiene un espesor de 100 µm y que está recubierto con una capa marcable por láser para generar un color negro.

LMB3 es 100 TRL 6-2, un laminado que tiene un espesor de 95 µm, que está disponible en Austria Card GmbH y que comprende una lámina de policarbonato marcable por láser para generar un color negro.

LMB4 es PETix™ LE 100, un laminado coextrudido de PETG/policarbonato/PETG, disponible en Agfa-Gevaert NV, que puede marcarse por láser para generar un color negro.

LMO5 es PETix™ OL 60, un laminado disponible en Agfa-Gevaert NV que comprende un tereftalato de polietileno biaxialmente estirado que tiene un espesor de 100 µm y que está recubierto con una capa marcable por láser para generar un color negro.

LMS1 es una lámina de PETG de un espesor de 150 µm, disponible bajo la marca PETG CF 150 a través de Agfa-Gevaert NV.

LMS2 es una lámina de PETG de un espesor de 300 µm, disponible bajo la marca PETG CF 300 a través de Agfa-Gevaert NV.

Métodos de medición

1. Densidad óptica

La densidad óptica se midió en reflexión mediante un espectrodensitómetro de tipo Macbeth TR924 utilizando un filtro visual.

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la formación de marcas negras y azules de distintas densidades ópticas usando el mismo láser infrarrojo en modo pulsado a distintas frecuencias de repetición de impulsos sobre distintos precursores de documento de seguridad.

Preparación de las láminas de PET-C PET1 y PET2

Se preparó una composición de recubrimiento SUB-1 mezclando los componentes según la Tabla 1 utilizando un *dissolver* (aparato de dispersión a alta velocidad).

Tabla 1

Componentes de SUB-1	Volumen (ml)
Agua	700,9
Hydran™ APX101H	146,6
Resor-sol	125,0
PAR-sol	5,0
PEA-sol	7,5
DOW-sol	15,0

5 En primer lugar, se estiró una película de tereftalato de polietileno transparente de 1100 µm de espesor en sentido longitudinal y luego se recubrió en un lado con una capa adhesiva usando la composición de recubrimiento SUB-1 hasta un espesor húmedo de 10 µm. Tras secarse, la película de tereftalato de polietileno longitudinalmente estirada y recubierta se estiró transversalmente para obtener una película PET1 de 63 µm de espesor que fue transparente y brillante.

10 En primer lugar, se estiró una segunda película de tereftalato de polietileno transparente de 1100 µm de espesor en sentido longitudinal y luego se recubrió en ambos lados con una capa adhesiva usando la composición de recubrimiento SUB-1 hasta un espesor húmedo de 10 µm. Tras secarse, la película de tereftalato de polietileno longitudinalmente estirada y recubierta se estiró transversalmente para obtener una película PET2 de 63 µm de espesor que fue transparente y brillante.

Preparación de los laminados LMC1A y LMC1B

20 Los laminados LMC1A y LMC1B incluyen una lámina PET-C y una capa formadora de color incolora para generar un color azul.

Las composiciones de recubrimiento COL-1 y ADH-1 se prepararon mezclando los componentes según respectivamente la Tabla 2 y la Tabla 3 utilizando un *dissolver* (aparato de dispersión a alta velocidad).

25 **Tabla 2**

Componentes de COL-1	% en peso
Baysilon	1,20
MEK	31,32
Sunvac™ HH	39,98
IR-1	23,33
HDP	2,17
CVL	2,00

Tabla 3

Componentes de ADH-1	% en peso
MEK	87,5
Solbin™ A	12,5

30 La capa adhesiva del soporte de PET-C PET1 dotado de una capa adhesiva se recubrió con la composición de recubrimiento COL-1 mediante un aplicador de película Elcometer™ Bird Film Applicator (de ELCOMETER INSTRUMENTS) en un espesor de recubrimiento de 100 µm y se secó posteriormente durante 2 minutos a 20°C sobre el aplicador de película y durante otros 15 minutos en un horno a 75°C para producir el laminado LMC1A.

35 Se preparó un segundo laminado recubriendo en primer lugar una de las capas adhesivas del soporte de PET-C PET2 dotado de capas adhesivas con la composición de recubrimiento COL-1 mediante el aplicador de película Elcometer™ Bird Film Applicator en un espesor de recubrimiento de 100 µm y secándola posteriormente durante 2

minutos a 20°C sobre el aplicador de película y durante otros 15 minutos en un horno a 75°C. A continuación se aplicó una capa termoadhesiva recubriendo la otra capa adhesiva del soporte de PET-C PET2 dotado de capas adhesivas con la composición de recubrimiento ADH-1 mediante el aplicador de película Elcometer™ Bird Film Aplicator en un espesor de recubrimiento de 100 µm y secándola posteriormente durante 2 minutos a 20°C sobre el aplicador de película y durante otros 15 minutos en un horno a 75°C para obtener el laminado LMC1B.

Preparación de la dispersión de aditivo láser LAD-1B

Se preparó una dispersión de negro de carbón concentrada LAD-1 disolviendo 300,0 g de PS-sol en un recipiente que contenía 127,5 g de MEK utilizando un aparato de dispersión DISPERLUX™ (de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo) y se añadieron 22,5 g de Special Black™ 25 a la solución, que se agitó durante 30 minutos. A continuación se conectó el recipiente a un NETZSCH ZETAMILL que tenía un volumen interno lleno en un 50% de perlas de circonita estabilizada con itrio de 0,4 mm ("high wear resistant zirconia grinding media", es decir, "medio de molienda de circonita con alta resistencia al desgaste", de TOSOH Co.). Se hizo circular la mezcla en el molino durante 1 hora, a una velocidad de rotación en el molino de aproximadamente 10,4 m/s (3.000 rpm). Se recuperaron 290 g de la dispersión concentrada de aditivo láser LAD-1.

A continuación, se añadieron 8,0 g de la dispersión concentrada de aditivo láser LAD-1 a una botella de plástico de 2.000 ml que contenía 659,0 g de MEK y 333,0 g de PS-sol. Esta mezcla se puso sobre un molino de rodillo, sin utilizar perlas, durante 1 hora a una velocidad de rotación ajustada a 150 rpm para obtener la dispersión de aditivo láser LAD-1B que contenía 2.000 ppm de Special Black™ 25.

Preparación del laminado LMB6

Para producir una lámina blanca opaca de PET-C que incluye una capa marcable por láser para generar un color negro, se preparó una mezcla WPM-1 mezclando los componentes según la Tabla 4 y secando luego la mezcla a 150°C durante 4 horas en vacío (< 100 mbar) antes de fundirla en una extrusora de PET, llevándose a cabo la extrusión por una hilera de extrusión de película, y enfriándola para producir un extrudido de 1100 µm de espesor que tiene una densidad de 1,3 g/ml.

Tabla 4

Componentes de WPM-1	% en peso
T04	83
SAN 124	15
TiO ₂	2

En primer lugar, se estiró la película extrudida de 1100 µm de espesor en sentido longitudinal y luego se recubrió en ambos lados con una capa adhesiva usando la composición de recubrimiento SUB-1 hasta un espesor húmedo de 10 µm. Tras secarse, la película longitudinalmente estirada y recubierta se estiró transversalmente para obtener una película PET3 blanca opaca de 105 µm de espesor.

Las composiciones de recubrimiento CC-1 y CC-2 se prepararon mezclando los componentes en el orden tal y como se indica en la Tabla 5.

Tabla 5

% en peso de	Composiciones de recubrimiento	
	CC-1	CC-2
BS	0,10	0,29
MEK	87,16	59,89
Emperra™ 171M	7,42	21,49
Zylar™ 631	1,11	3,22
LAD-1B	---	2,90
Sartomer™ CD561	3,01	8,71
TPO	1,20	3,50

A continuación se aplicó la composición de recubrimiento CC-1 en un lado de la película blanca opaca PET3 dotada de una capa adhesiva mediante un aplicador de película Elcometer™ Bird Film Applicator (de ELCOMETER INSTRUMENTS) en un espesor de recubrimiento de 100 µm y luego se secó durante 15 minutos a 50°C. A continuación se curó parcialmente la película recubierta utilizando un transportador Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/I600 (bombilla D), que transportó la película bajo la lámpara UV sobre una cinta transportadora a una velocidad de 20 m/min. para someterla a una exposición a la radiación UV de 250 mJ/m².

A continuación se aplicó la composición de recubrimiento CC-2 sobre la capa aplicada a partir de la composición de recubrimiento CC-1 usando el aplicador de película Elcometer™ Bird Film Applicator (de ELCOMETER INSTRUMENTS) en un espesor de recubrimiento de 100 µm y luego se secó durante 15 minutos a 50°C. A continuación se curó parcialmente la película recubierta utilizando un transportador Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/I600 (bombilla D), que transportó la película bajo la lámpara UV sobre una cinta transportadora a una velocidad de 20 m/min. para someterla a una exposición a la radiación UV de 250 mJ/m².

El lado opuesto de la película recubierta con las composiciones de recubrimiento CC-1 y CC-2 se recubrió con una capa termoadhesiva usando una composición de recubrimiento ADH-1 según la Tabla 3. El recubrimiento se llevó a cabo con el aplicador de película Elcometer™ Bird Film Applicator (de ELCOMETER INSTRUMENTS) en un espesor de recubrimiento de 80 µm y, a continuación, la película se secó durante 15 minutos a 50°C. A continuación se curó la película recubierta utilizando un transportador Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/I600 (bombilla D), que la transportó tres veces bajo la lámpara UV sobre una cinta transportadora a una velocidad de 20 m/min. para someterla a una exposición a la radiación UV de 250 mJ/m² para producir el laminado LMB6 que incluye una capa marcable por láser para generar un color negro.

Preparación del precursor de documento de seguridad SDP-1

Se preparó un precursor de documento de seguridad SDP-1 laminando la estructura de laminado *sandwich* tal y como se especifica en la Tabla 6 en la que en el caso de los laminados LMC1B la capa formadora de color incolora está orientada a la lámina LMS2. La laminación se llevó a cabo mediante una laminadora de plancha Oasys OLA6/7 con los siguientes ajustes: LPT = 130°C, LP = 40, Hold = 210 s, HPT = 130°C, HP = 40 y ECT = 50°C.

Tabla 6

Laminado LMO5 (capa superior)
Laminado LMB4 (formación de color negro)
Laminado LMC1B (formación de color azul)
Lámina LMS2 (soporte)
Laminado LMC1B (formación de color azul)
Laminado LMB4 (formación de color negro)
Laminado LMO5 (capa superior)

Preparación del precursor de documento de seguridad SDP-2

Se preparó un precursor de documento de seguridad SDP-2 laminando la estructura de laminado *sandwich* tal y como se especifica en la Tabla 7 en la que en el caso de los laminados LMC1A la capa formadora de color incolora está orientada a los laminados LMB4. La laminación se llevó a cabo mediante una laminadora de plancha Oasys OLA6/7 con los siguientes ajustes: LPT = 130°C, LP = 40, Hold = 210 s, HPT = 130°C, HP = 40 y ECT = 50°C.

Tabla 7

Laminado LMC1A (formación de color azul)
Laminado LMB4 (formación de color negro)
Lámina LMS1 (soporte)
Lámina LMS1 (soporte)
Lámina LMS1 (soporte)
Laminado LMB4 (formación de color negro)
Laminado LMC1A (formación de color azul)

Preparación del precursor de documento de seguridad SDP-3

5 Se preparó un precursor de documento de seguridad SDP-3 laminando la estructura de laminado *sandwich* tal y como se especifica en la Tabla 8 en la que en el caso de los laminados LMC1A la capa formadora de color incolora está orientada a los laminados LMB3. La laminación se llevó a cabo mediante una laminadora de plancha Oasys OLA6/7 con los siguientes ajustes: LPT = 130°C, LP = 40, Hold = 210 s, HPT = 130°C, HP = 40 y ECT = 50°C.

Tabla 8

10

Laminado LMC1A (formación de color azul)
Laminado LMB3 (formación de color negro)
Lámina LMS1 (soporte)
Lámina LMS1 (soporte)
Lámina LMS1 (soporte)
Laminado LMB3 (formación de color negro)
Laminado LMC1A (formación de color azul)

Preparación del precursor de documento de seguridad SDP-4

15 Se preparó un precursor de documento de seguridad SDP-4 laminando la estructura de laminado *sandwich* tal y como se especifica en la Tabla 9 en la que en el caso de los laminados LMC1B la capa formadora de color incolora está orientada a las láminas LMS1. La laminación se llevó a cabo mediante una laminadora de plancha Oasys OLA6/7 con los siguientes ajustes: LPT = 130°C, LP = 40, Hold = 210 s, HPT = 130°C, HP = 40 y ECT = 50°C.

Tabla 9

20

Laminado LMB2 (formación de color negro)
Laminado LMC1B (formación de color azul)
Lámina LMS1 (soporte)
Lámina LMS1 (soporte)
Lámina LMS1 (soporte)
Laminado LMC1B (formación de color azul)
Laminado LMB2 (formación de color negro)

Preparación del precursor de documento de seguridad SDP-5

25 Se preparó un precursor de documento de seguridad SDP-5 laminando la estructura de laminado *sandwich* tal y como se especifica en la Tabla 10 en la que en el caso de los laminados LMC1A la capa formadora de color incolora está orientada a los laminados LMB6. La laminación se llevó a cabo mediante una laminadora de plancha Oasys OLA6/7 con los siguientes ajustes: LPT = 130°C, LP = 40, Hold = 210 s, HPT = 130°C, HP = 40 y ECT = 50°C.

Tabla 10

30

Laminado LMC1A (formación de color azul)
Laminado LMB6 (formación de color negro)
Lámina LMS1 (soporte)
Lámina LMS1 (soporte)
Lámina LMS1 (soporte)
Laminado LMB6 (formación de color negro)
Laminado LMC1A (formación de color azul)

Evaluación y resultados

Antes de la exposición al láser, los precursores de documento de seguridad SDP-1 a SDP-5 tenían todos una densidad óptica mínima de alrededor de 0,25.

5 Sobre los precursores de documento de seguridad SDP-1 a SDP-5 se marcó por láser una imagen de prueba que contenía una escala (tira) con distintos valores de gris (seis cuadrados de 9 x 9 mm) usando un sistema de personalización de tarjetas por láser CLP 54 de Mühlbauer AG en combinación con el software VisualLaserMarker Versión 4.1 de ROFIN-SINAR Laser GmbH y los ajustes de frecuencia (= frecuencia de repetición de impulsos) y de intensidad que se indican en la Tabla 11.

10 La densidad óptica máxima se midió en los cuadrados 4 y 6. En algunos casos, se observó la formación de ampollas cuando se empleó una intensidad demasiado elevada. Se evaluó el color de la escala. Una evaluación "Mix" significa que algunos cuadrados de la escala presentaban un color negro, mientras que otros cuadrados eran azules o algunos cuadrados presentaban una mezcla de color azul y de color negro. En la Tabla 11 se muestran todos los resultados.

Tabla 11

Muestra	SDP	Frecuencia (Hz)	Corriente (Amp.)	Ampolla	Densidad óptica cuadrado 4	Densidad óptica cuadrado 6	Color
1	SDP-1	60000	35	No	0,30	0,34	Azul
2	SDP-1	45000	35	No	0,38	0,75	Azul
3	SDP-1	45000	33	No	0,37	0,84	Azul
4	SDP-1	45000	29	No	0,34	0,44	Azul
5	SDP-1	40000	35	No	0,42	0,70	Azul
6	SDP-1	35000	35	No	0,50	0,88	Azul
7	SDP-1	30000	31	Sí	0,43	0,98	Azul
8	SDP-1	25000	27	Sí	0,40	0,89	Azul
9	SDP-1	20000	33	Sí	0,86	1,46	Azul
10	SDP-1	20000	31	No	0,62	1,24	Azul
11	SDP-1	15000	33	Sí	0,97	1,09	Azul
12	SDP-1	15000	29	No	0,55	1,06	Mix
13	SDP-1	15000	27	No	0,50	0,78	Negro
14	SDP-1	5000	31	Sí	0,69	1,18	Negro
15	SDP-1	5000	29	No	0,58	0,78	Negro
16	SDP-1	3000	29	No	0,64	1,15	Negro
17	SDP-1	3000	27	No	0,52	0,82	Negro
18	SDP-1	2000	29	No	0,69	1,21	Negro
19	SDP-1	2000	27	No	0,59	0,82	Negro
20	SDP-1	1000	29	No	0,62	1,07	Negro
21	SDP-1	1000	27	No	0,54	0,81	Negro
22	SDP-1	500	29	No	0,68	1,10	Negro
23	SDP-1	500	27	No	0,61	0,86	Negro
24	SDP-2	60000	35	No	0,34	0,45	Azul
25	SDP-2	55000	35	No	0,33	0,50	Azul
26	SDP-2	50000	35	No	0,38	0,89	Azul

ES 2 458 220 T3

27	SDP-2	45000	35	No	0,41	0,93	Azul
28	SDP-2	30000	33	No	0,62	1,12	Azul
29	SDP-2	30000	31	No	0,43	0,98	Azul
30	SDP-2	25000	31	No	0,52	1,11	Azul
31	SDP-2	20000	35	No	0,87	1,08	Azul
32	SDP-2	15000	35	No	0,94	1,12	Azul
33	SDP-2	15000	31	No	0,73	1,10	Mix
34	SDP-2	15000	29	No	0,61	0,89	Mix
35	SDP-2	10000	29	No	0,64	0,94	Mix
36	SDP-2	5000	35	No	0,97	0,98	Negro
37	SDP-2	5000	33	No	0,75	0,88	Negro
38	SDP-2	5000	27	No	0,52	0,9	Negro
39	SDP-2	3000	29	No	0,69	1,16	Negro
40	SDP-2	3000	27	No	0,60	0,89	Negro
41	SDP-2	2000	29	No	0,68	1,12	Negro
42	SDP-2	2000	27	No	0,61	0,84	Negro
43	SDP-2	1000	33	No	1,24	1,56	Negro
44	SDP-2	1000	31	No	1,03	1,61	Negro
45	SDP-2	500	31	No	1,16	1,71	Negro
46	SDP-2	500	29	No	0,94	1,61	Negro
47	SDP-3	60000	35	No	0,34	0,46	Azul
48	SDP-3	55000	35	No	0,36	0,53	Azul
49	SDP-3	50000	35	No	0,50	0,73	Azul
50	SDP-3	45000	35	No	0,50	0,84	Azul
51	SDP-3	40000	35	No	0,84	0,82	Azul
52	SDP-3	25000	35	No	0,62	1,16	Azul
53	SDP-3	20000	29	No	0,68	1,21	Azul
54	SDP-3	15000	35	No	1,22	1,05	Azul
55	SDP-3	15000	27	No	0,62	1,00	Mix
56	SDP-3	10000	29	No	0,83	1,22	Mix
57	SDP-3	10000	27	No	0,61	1,17	Mix
58	SDP-3	5000	29	No	0,77	0,99	Mix
59	SDP-3	5000	27	No	0,59	1,20	Negro
60	SDP-3	3000	25	No	0,78	1,03	Negro
61	SDP-3	3000	23	No	0,70	1,00	Negro
62	SDP-3	2000	27	No	0,74	1,05	Negro
63	SDP-3	2000	25	No	0,63	1,01	Negro
64	SDP-3	1000	27	No	0,63	0,99	Negro
65	SDP-3	1000	25	No	0,64	0,86	Negro
66	SDP-3	500	27	No	0,72	0,99	Negro

ES 2 458 220 T3

67	SDP-3	500	25	No	0,63	0,95	Negro
68	SDP-4	60000	35	No	0,34	0,44	Azul
69	SDP-4	55000	35	No	0,34	0,45	Azul
70	SDP-4	50000	35	No	0,35	0,83	Azul
71	SDP-4	45000	35	No	0,38	1,03	Azul
72	SDP-4	40000	35	No	0,41	0,98	Azul
73	SDP-4	35000	35	No	0,53	1,11	Azul
74	SDP-4	30000	33	No	0,49	1,10	Azul
75	SDP-4	25000	33	No	0,66	1,01	Azul
76	SDP-4	20000	27	No	0,40	1,00	Azul
77	SDP-4	15000	29	No	0,53	1,04	Mix
78	SDP-4	10000	31	No	0,62	1,00	Mix
79	SDP-4	5000	33	No	0,65	0,94	Mix
80	SDP-4	5000	25	No	0,4	0,58	Negro
81	SDP-4	3000	31	No	0,68	1,03	Negro
82	SDP-4	2000	29	No	0,59	0,95	Negro
83	SDP-4	1000	29	No	0,59	1,17	Negro
84	SDP-4	1000	27	No	0,47	0,84	Negro
85	SDP-4	500	29	No	0,61	1,20	Negro
86	SDP-4	500	27	No	0,52	0,81	Negro
87	SDP-5	50000	35	Sí	0,36	0,56	Azul
88	SDP-5	45000	35	Sí	0,37	0,72	Azul
89	SDP-5	40000	35	Sí	0,40	0,58	Azul
90	SDP-5	35000	35	Sí	0,43	0,64	Azul
91	SDP-5	30000	35	Sí	0,45	0,66	Azul
92	SDP-5	25000	35	Sí	0,52	0,82	Azul
93	SDP-5	20000	35	Sí	0,54	0,71	Azul
94	SDP-5	15000	35	Sí	0,53	0,62	Mix
95	SDP-5	10000	35	Sí	0,56	0,60	Mix
96	SDP-5	5000	35	Sí	0,71	0,53	Negro
97	SDP-5	3000	33	Sí	0,70	1,10	Negro
98	SDP-5	2000	33	Sí	0,74	1,02	Negro
99	SDP-5	1000	33	Sí	0,97	0,88	Negro
100	SDP-5	500	35	Sí	1,30	0,98	Negro

Debería ser evidente a partir de la Tabla 11 que en todos los casos se obtuvo un color azul para una frecuencia (= frecuencia de repetición de impulsos) por encima de 15 kHz y que en todos los casos se obtuvo un color negro para una frecuencia (= frecuencia de repetición de impulsos) por debajo de 5 kHz.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para marcar por láser color un precursor de documento de seguridad que comprende al menos :
 - una lámina polimérica, y
 - al menos una capa formadora de color incolora para generar un color diferente del negro que contiene al menos un absorbedor de luz infrarroja, un compuesto formador de color y un aglutinante polimérico, y
 - un soporte polimérico marcable por láser seleccionado del grupo que consta de policarbonato, policloruro de vinilo, poliestireno-acrilonitrilo-butadieno y copolímeros de los mismos o una capa marcable por láser que incluye un aditivo láser y un polímero seleccionado del grupo que consta de poliestireno, policarbonato y acrilonitrilo de poliestireno para generar un color negro,
 10 comprendiendo dicho método los pasos de :
 - marcar por láser la capa formadora de color incolora mediante un láser infrarrojo usado en modo pulsado a una frecuencia de repetición de impulsos de al menos 15 kHz para generar un color diferente del negro, y
 - 15 - marcar por láser el soporte polimérico marcable por láser o la capa marcable por láser mediante el mismo láser infrarrojo usado en modo pulsado a una frecuencia de repetición de impulsos máxima de 5 kHz para generar un color negro.
- 20 2. Método según la reivindicación 1, en el que la lámina polimérica es una lámina polimérica transparente.
3. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que la lámina polimérica es una lámina de tereftalato de polietileno biaxialmente estirada.
- 25 4. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el láser es un láser de conmutación de Q de estado sólido.
5. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el precursor de documento de seguridad contiene al menos tres capas formadoras de color incoloras que contienen cada una un absorbedor de luz infrarroja diferente y un compuesto formador de color diferente.
- 30 6. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el absorbedor de luz infrarroja es un tinte absorbedor de luz infrarroja.
7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el compuesto formador de color es un tinte leuco incoloro.
- 35 8. Método según la reivindicación 7, en el que la capa formadora de color incolora contiene además un precursor de donante de hidrógeno.
- 40 9. Método según la reivindicación 8, en el que la capa formadora de color incolora contiene la 4,4'-bis-(terc-butoxicarbonilo)-difenilsulfona como precursor de donante de hidrógeno y la lactona de cristal violeta como compuesto formador de color.
- 45 10. Método según la reivindicación 9, en el que el documento de seguridad obtenido a partir del precursor de documento de seguridad se selecciona del grupo que consta de un pasaporte, una tarjeta de identificación personal y un documento de identificación de producto.
- 50 11. Método según la reivindicación 10, en el que el documento de identificación de producto se fija al material de embalaje del producto o al propio producto.
12. Método según la reivindicación 10 ó 11, en el que el documento de seguridad contiene un circuito electrónico.
- 55 13. Método según la reivindicación 12, en el que el circuito electrónico incluye un chip RFID y/o un chip de contacto.

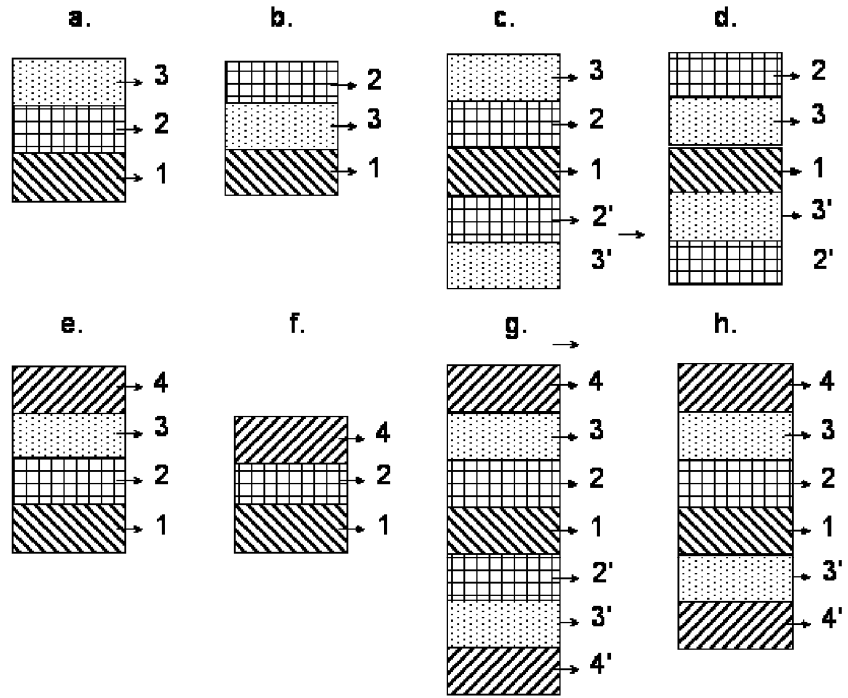


Fig. 1