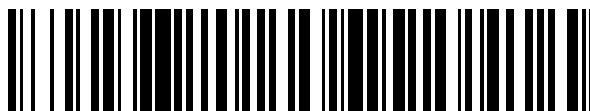


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 560**

51 Int. Cl.:

**B42D 15/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.10.2010 E 10779326 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.12.2014 EP 2493702**

54 Título: **Documento de seguridad**

30 Prioridad:

**29.10.2009 GB 0918939**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**17.03.2015**

73 Titular/es:

**THE GOVERNOR AND COMPANY OF THE BANK  
OF ENGLAND (100.0%)  
Threadneedle Street  
London EC2R 8AH, GB**

72 Inventor/es:

**O'DONOGHUE, KAREN;  
RYAN, RUTH;  
BENNISTON, ANDREW;  
HARRIMAN, ANTHONY;  
RIMMER, STEVE;  
SARKER, PRODIP y  
SWANSON, LINDA**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 531 560 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

Documento de seguridad

### Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a un documento de seguridad que incorpora una imagen usada para determinar la autenticidad del documento.

### Antecedentes de la invención

10 Los documentos de seguridad incorporan una variedad de características para evitar que los documentos sean falsificados, y para ayudar a determinar su autenticidad. Algunas de estas características se diseñan para ser visibles bajo radiación sintética, tal como radiación ultravioleta, y en particular para comprobar billetes de banco se usan unidades que emiten radiación ultravioleta. Muchas de las características de seguridad existentes son bien conocidas, y existe una necesidad continua de adoptar nuevas características para asegurarse de que las propiedades de los billetes de banco auténticos no se pueden duplicar o simular de manera que se evite la autenticación de billetes de banco genuinos. Idealmente, cualquier característica nueva necesita ser evaluable usando un equipo de detección existente. Es un objeto de la presente invención proporcionar una nueva característica de seguridad usada en documentos de seguridad.

15 WO 20071023869 A1 describe un documento de seguridad de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 1.

### Sumario de la invención

20 Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un documento de seguridad que posee una imagen formada por una sustancia activa, comprendiendo el documento una capa que contiene un filtro de UV, donde la capa se puede comprimir para impedir el funcionamiento del filtro de UV de modo que la sustancia activa sea sensible a la presión aplicada a la capa compresible para alterar temporalmente el aspecto de la imagen cuando se visualiza bajo radiación ultravioleta. Esto permite bloquear la radiación UV y evitar que irradie una sustancia activa hasta se aplique presión. De este modo, cuando se visualiza el documento, inicialmente representa la imagen con un primer aspecto, y cuando se aplica presión la imagen cambia a un segundo aspecto, volviendo la imagen al primer aspecto una vez que se elimina la presión. Esto da un cambio fácilmente visible a la imagen cuando se aplica presión, lo que permite al usuario determinar la autenticidad del documento de seguridad.

25 Preferiblemente, el cambio en el aspecto dura 5 minutos a 0,1 segundos después de que se elimina la presión, y más preferiblemente dura 60 segundos a 1 segundo. Es deseable un cambio reversible rápido, de manera que el documento vuelva rápidamente a su aspecto normal una vez que se ha determinado la autenticidad.

30 La sustancia activa tiene preferiblemente un pico de absorción fuerte amplio en la región ultravioleta UV y un coeficiente de extinción elevado en el ultravioleta, típicamente alrededor de 365 nm, y particularmente a lo largo de  $uv_a$  y  $uv_b$ , en el que  $uv_a$  tiene un intervalo de frecuencias de 400-315 nm, y  $uv_b$  tiene un intervalo de frecuencias de 280-315 nm.

35 Típicamente, la radiación sintética es radiación ultravioleta, emitida preferiblemente mediante una lámpara de UV de amplio espectro con un fuerte pico de emisión alrededor de 365 nm. Los dispositivos que emiten radiación ultravioleta ya se usan para identificar otras características en los documentos de seguridad, y, haciendo que se produzcan cambios en la imagen cuando se ilumina bajo radiación ultravioleta, se puede determinar la autenticidad.

40 Preferiblemente, la capa compresible es sensible a la presión en el intervalo 0,01-10 MPa, más preferiblemente 0,1-1,0 MPa, que es equivalente a la presión aplicada por un dedo humano, tal como un dedo o un pulgar. Típicamente, esta presión táctil se generará presionando o frotando la imagen en un documento de seguridad con un dedo o pulgar.

De forma deseable, la respuesta de la capa compresible es completamente reversible, volviendo la imagen a su primer aspecto una vez que se elimina la presión. Esto permite que se aplique presión para determinar la autenticidad tantas veces como sea necesario a lo largo de la vida de un documento de seguridad.

45 La sustancia activa se puede incorporar en una tinta que forma al menos parte de la imagen.

La sustancia activa se puede incorporar en un sustrato, tal como papel, polímero, o sustrato híbrido tanto de papel como de polímero, o se puede asociar con una pluralidad de capas comunicantes.

Preferiblemente, la sustancia activa se dispersa en un polímero, material tixotrópico, o adhesivo.

La sustancia activa se puede incorporar en fibras, hebras, hilo embebido, hilo fenestrado, o cinta en un sustrato, tal como papel, que forma parte del documento de valor.

La sustancia activa se puede incorporar en un parche aplicado a un sustrato.

- 5 Si se desea, se puede asociar una capa compresible con la sustancia activa, siendo la sustancia activa sensible a la compresión de la capa para alterar el aspecto de la imagen.

La capa compresible puede ser un parche que encapsula una sustancia fluible, tal como un gel, que incorpora un absorbente ultravioleta.

La sustancia activa se puede asociar con una, dos, tres o más capas comunicantes, dispuestas sobre un sustrato.

- 10 La sustancia activa puede comprender al menos uno de los siguientes:

un colorante o colorantes orgánicos o inorgánicos, o pigmentos, cromóforo(s), multicromóforo(s), luminóforo(s).

La sustancia activa también puede ser capaz de formar excímeros y ser sensible a la presión para alterar el número de excímeros, y alterar así las características de emisión de la sustancia.

La invención se describirá ahora a título de ejemplo con referencia a los dibujos que se acompañan, en los que:

- 15 La Figura 1 es un diagrama esquemático de un documento de valor según un ejemplo no reivindicado; y

Las Figuras 2 a 4 son diagramas esquemáticos de parches, aplicados típicamente a un documento de valor, según otros ejemplos no reivindicados; y

La Figura 5 es un diagrama esquemático de una realización de la invención.

#### Descripción

- 20 Las Figuras 1 a 4 muestran diferentes ejemplos no reivindicados y la Figura 5 muestra una realización de la invención, todos los cuales presentan las mismas características generales de una imagen que cambia el aspecto visual a medida que se aplica presión, volviendo la imagen a su aspecto original después de que se elimina la presión.

- 25 El documento de valor 10 en la Figura 1 es típicamente un documento a base de papel flexible, tal como un billete de banco o un bono, e incluye una sustancia activa que es termodinámicamente estable a las temperaturas cotidianas encontradas por tales documentos, típicamente temperaturas en el intervalo -5 a 40°C, y que produce radiación 12 a una longitud de onda dada  $h\nu_1$  cuando se expone a radiación ultravioleta 14. La radiación emitida se puede generar a través de cualquier mecanismo, típicamente luminiscencia, tal como fluorescencia o fosforescencia. La sustancia activa está asociada con una imagen 16 en el documento de valor, teniendo la imagen o patrón 16 un primer aspecto determinado por la longitud de onda de emisión de la sustancia activa en respuesta a la radiación ultravioleta. Cuando se aplica presión táctil 18 en el intervalo 0,01-10 MPa al comprimir la imagen 16, esto también aplica presión a la sustancia activa, que responde alterando su longitud de onda de emisión. Esto altera el aspecto de la imagen o patrón, ya que el aspecto depende de la longitud de onda 20 emitida por la sustancia activa. Típicamente, la alteración en la longitud de onda, y consecuentemente en la imagen, es visible durante un período de tiempo corto después de que se elimina la presión. De este modo, la imagen 16 se puede comprimir, el dedo que aplica la presión se puede retirar, y el cambio en el aspecto se puede observar antes de que la sustancia activa vuelva a su estado de emisión original, típicamente en 5 minutos a 0,1 segundos, y la imagen previa se restaure.

- 40 Se puede usar una variedad de diferentes sustancias activas con diferentes propiedades, y se puede colocar sobre o incorporar en el documento de valor de muchas maneras diferentes para producir un cambio visual temporal a medida que se aplica presión. La imagen se puede lograr mediante un patrón que se extiende a lo largo de todo el documento de valor, o puede estar en un área específica como se muestra en la Figura 1, o puede ser una tira, parche u otra área definida.

- 45 La imagen puede ser visible o invisible inicialmente, en tanto que cambie el aspecto cuando se aplica presión. Capas o revestimientos protectores están asociados con el material sensible dondequiera que sea necesario mantener las características de la sustancia activa.

En la realización mostrada en la Figura 1, en el papel 22 del billete de banco se incorpora un colorante luminiscente que forma excímeros, por ejemplo como un hilo embebido o cinta, o añadiendo fibras durante el proceso de fabricación de papel. Como alternativa, se puede incorporar en el polímero o adhesivo de una tira o parche sobre la superficie del billete, por ejemplo un parche de papel metalizado, o se puede incorporar en una tinta que se imprime sobre la superficie del billete de banco. Bajo radiación ultravioleta procedente de una fuente de UV de amplio espectro con un pico de emisión fuerte a 365 nm, el colorante absorbe radiación UV y emite radiación a una longitud de onda dada o a lo largo de un intervalo restringido de longitudes de onda. Se formula para permitir que una proporción de las moléculas en el colorante formen excímeros (dímeros excitados); los excímeros emiten radiación a una longitud de onda diferente a los monómeros o moléculas individuales en el colorante. Cuando se aplica presión 18, cambia la proporción de excímeros, alterando la relación de la radiación emitida por las moléculas individuales con relación a la radiación emitida por los excímeros. De este modo, un dedo o pulgar que aplique presión provocará un espectro de emisión alterado en y alrededor del área a la que se aplica presión, observado más fácilmente como un cambio en el aspecto (es decir, color percibido por el espectador) de la imagen 16 a medida que se retira el dedo o pulgar. El espectro de emisión alterado se desvanecerá gradualmente a lo largo de 0,1-10 segundos a medida que se reestablezca la relación normal de excímeros a monómeros.

El cambio en el espectro de emisión al eliminar la presión es reversible indefinidamente.

Con colorantes adecuados para uso en la invención, la longitud de onda de luz emitida bajo radiación ultravioleta se separa generalmente bien de la longitud de onda emitida cuando se cambia la relación de excímeros. Como tal, el cambio de color se puede seleccionar a lo largo de un intervalo bastante grande, dependiendo del colorante o combinación de colorantes usados para dar un cambio de color visual distinto. El ojo es particularmente sensible al rojo y al verde, así que, por ejemplo, se selecciona una respuesta del monómero inicial que presenta radiación verde, emitiendo el excímero en la parte roja de menor energía del espectro.

Como alternativa, se puede seleccionar un colorante que emite en el intervalo no visible, induciéndose una luminiscencia visible bajo luz ultravioleta al aplicar presión.

En otra realización preferida, la sustancia activa, tal como un colorante luminiscente, se dispersa en un material tixotrópico antes de ser aplicada al documento de valor como se muestra en la Figura 1, nuevamente en un patrón adecuado u otra imagen. El colorante es de un tipo en el que la intensidad luminiscente depende de la viscosidad local, siendo la luminiscencia extremadamente baja cuando la viscosidad local se aproxima a un estado casi fluido, pero aumentando drásticamente la intensidad a medida que la viscosidad local se hace sólida. El material tixotrópico muestra un cambio en la viscosidad dependiente del tiempo, en el que cuanto más tiempo sufra el material un esfuerzo de cizallamiento menor será su viscosidad. La aplicación de presión hace que el material tixotrópico se haga más fluido, y de este modo cambia la viscosidad local alrededor de las moléculas del colorante dispersas. El cambio en la viscosidad provoca que desaparezca la luminiscencia, reapareciendo la luminiscencia una vez que el material tixotrópico vuelve a su estado normal después de que se elimina la presión. De este modo, un documento de valor que incorpora un colorante disperso en un material tixotrópico muestra luminiscencia bajo radiación ultravioleta, y cuando se le aplica presión a la imagen en el documento de valor, frotando o manteniendo un dedo contra él, se observa que la luminiscencia se desvanece, reapareciendo algunos segundos después de que se elimina la presión. Si es necesario, se aplica una capa protectora sobre la parte superior del documento de valor para asegurarse de que el material tixotrópico y el colorante disperso están protegidos.

Otra realización usa un colorante fluorescente disperso en un material en el que la fluorescencia se activa/desactiva por la presencia de un ácido. Esto se logra encapsulando un grupo ácido en una estructura de micela inversa. En condiciones normales, el ácido está contenido en el grupo de la micela inversa, y no afecta al colorante luminiscente, de manera que la luminiscencia es visible bajo radiación ultravioleta. Cuando se aplica presión al documento de valor sobre el área en el que se produce la luminiscencia, esto interrumpe la estructura de micela. La micela interrumpida libera el ácido, que protona al colorante para desactivar la luminiscencia. El sistema se diseña de manera que, una vez se elimina la presión, los protones de los ácidos son reabsorbidos por la estructura de micela reversible formada nuevamente, activándose entonces nuevamente la luminiscencia. Se puede emplear un principio similar para liberar un extintor de la luminiscencia alternativo.

Los Ejemplos 2, 3 y 4 (Figuras 2, 3 y 4) muestran parches cuadrados 23 hechos de dos o más capas poliméricas o láminas 24, 24' elásticamente compresibles que, si se desea, se pueden separar mediante una capa 26 compresible. Las dos capas contienen sustancias activas que se influyen mutuamente cuando están en estrecho contacto. Por ejemplo, las dos capas 24, 24' pueden contener cromóforos o multicromóforos respectivos que tienen buen solapamiento espectral y sufren transferencia de energía cuando están en estrecho contacto para alterar el espectro de emisión en el sitio de deformación cuando se aplica a presión. La presión provoca transferencia de energía, que da como resultado emisión de una longitud de onda diferente. Ciertas sustancias activas cambiarán su radiación de emisión según la matriz en la que están embebidas en tramos a medida que se aplica presión.

Los parches 23 pueden tener cualquier forma o diseño, y pueden estar adheridos a o se pueden incorporar en el sustrato o papel del billete de banco. El parche 23 es visible como una imagen o color 16 bajo luz ultravioleta 14, cambiando a otra imagen o color 16' a medida que se aplica presión.

5 El cromóforo usado puede ser un complejo de metal de transición o lantánido, o una sustancia orgánica, o una sustancia orgánica que incorpora un complejo de metal de transición o lantánido. Los cromóforos están soportados típicamente en un polímero, copolímero o cualquier otra matriz adecuada o vehículo de tinta, ya sea que estén dispersos, embebidos directamente o unidos covalentemente a una capa polimérica.

10 Como alternativa, una capa en el parche puede incorporar un extintor eficiente, de manera que la luminiscencia se extingue o se reduce cuando se aplica presión, véase la Figura 3, y la imagen ya no es visible. La extinción se puede lograr mediante un proceso de transferencia electrónica entre las dos sustancias activas, que se produce cuando se aplica presión. Finalmente, como en la Figura 4, la compresión de una o más capas puede dar como resultado que se active la luminiscencia y de este modo se observe un cambio de color.

15 En otra realización, el cambio de aspecto con la presión se logra usando materiales cristalinos líquidos. Una molécula fluorescente muy susceptible a la formación de excímeros, tal como un dímero enlazado covalentemente, se dispersa en una fase cristalina líquida o polímero corrugado que se aplica a o se incorpora en un documento de valor. Bajo radiación ultravioleta, se producirá fluorescencia desde la forma monomérica, residiendo las moléculas en los surcos de forma ordenada, manteniéndose separadas las especies que interactúan. Cuando se aplica presión al documento de valor sobre la región fluorescente, el alineamiento de los cristales líquidos se interrumpe temporalmente, y cambia la relación de la formación de excímeros, de manera que cambiarán las propiedades de fluorescencia visuales.

20 También se pueden usar luminóforos como la sustancia activa, cambiando las propiedades luminiscentes dependiendo de la polaridad del polímero en el que se dispersa el luminóforo. Se puede usar aplicación de presión para cambiar la polaridad del material en el que se dispersa el luminóforo, y cambiar así la polaridad del luminóforo y alterar las características de emisión de la radiación. De forma similar, se pueden usar polímeros piezoeléctricos.

25 En la Figura 5 se muestra una realización según la invención que se basa en la presión para alterar la radiación emitida. Un documento de valor 10 tiene una capa compresible delgada 28 aplicada sobre él, conteniendo la capa 28 un filtro de UV. Bajo iluminación mediante radiación ultravioleta, no se observa luminiscencia, ya que el filtro 28 evita que la radiación ultravioleta estimule la sustancia activa contenida en o sobre el documento de valor 10. Cuando se aplica presión 18 al documento de valor 10, la capa 28 se hace más delgada en el punto 30 en el que se aplica presión, permitiendo que la radiación ultravioleta penetre el filtro y estimule así a la sustancia activa para emitir radiación, alterando o haciendo visible así una imagen del documento. Una vez que se elimina la presión, la capa 28 se relajará gradualmente y volverá a un grosor constante y, a medida que lo haga, la radiación emitida disminuirá y eventualmente desaparecerá. Tal sistema es completamente reversible si se da una capa 28 de filtro restaurable flexible.

35 Una forma específica de lograr la realización descrita en la Figura 5 se explica más tarde con detalle con relación a los ejemplos 1 y 2 de trabajo. En los ejemplos 1 y 2 se aplica un revestimiento de luminóforo a un sustrato polimérico, tal como una película de PET, o directamente al polímero o papel que forma un documento de valor, basándose una capa de polímero flexible en poli(uretano) y que contiene un filtro o bloqueante de UV aplicado sobre el revestimiento de luminóforo. Bajo irradiación de UV, la aplicación de presión táctil a la capa de polímero flexible adelgaza suficientemente el filtro de UV en la capa para permitir que la radiación UV alcance al revestimiento de luminóforo y se produzca la luminiscencia, cambiando así la imagen o colores visibles al usuario. Tras la eliminación de la presión, la capa de polímero vuelve a un grosor constante, evitando entonces el filtro de UV que la radiación UV alcance al luminóforo, y evitando así la luminiscencia. De este modo, bajo radiación UV sin presión, el documento de valor tiene un aspecto, alterándose este aspecto a medida que se aplica presión, y la luminiscencia del luminóforo se hace visible.

40 Si se quiere, el revestimiento de polímero flexible que incorpora el filtro de UV también puede incorporar un luminóforo, de manera que el primer revestimiento de luminóforo, que por supuesto también se puede incorporar en el documento de valor colocándolo en una tinta de impresión y similar, está cubierto por un segundo luminóforo incorporado en una capa que también tiene un filtro de UV y es flexible. Bajo irradiación de UV, el documento de valor tendrá características visibles al menos en parte dependiendo de la luminiscencia del segundo luminóforo, cuya luminiscencia no está bloqueada por el filtro de UV en la misma capa. La irradiación de UV del primer luminóforo por debajo de esta capa será bloqueada por el filtro de UV. A medida que se aplica presión bajo irradiación de UV, la capa flexible se hará delgada en y alrededor de la región en la que se aplica presión, permitiendo que la radiación UV alcance al primer luminóforo, el cual emite entonces radiación en combinación con el segundo luminóforo. El aspecto resultante del documento de valor dependerá entonces de las propiedades luminiscentes de ambos luminóforos. Si se desea, el filtro de UV y el luminóforo en el segundo revestimiento pueden ser la misma sustancia, es decir, un luminóforo que es también un filtro de UV.

Se puede lograr un efecto similar a la realización de la Figura 5 usando un compuesto absorbente de radiación ultravioleta en un parche de gel encapsulado. El parche comprende un polímero compresible, flexible, robusto, que encapsula un gel que fluye bajo presión táctil aplicada. El gel contiene un filtro de ultravioleta que evita que la radiación UV se transmita a través del gel. El parche se adhiere a parte del documento de valor 10, conteniendo el documento de valor la sustancia activa, incorporada típicamente en un sustrato de papel en forma de tinta, fibras, hebras, hilo embebido, hilo fenestrado o cinta, de manera que al menos parte del parche cubre al menos parte de la región en la que reside la sustancia activa. Cuando el documento de valor se expone a radiación ultravioleta, el gel absorbe la radiación ultravioleta. Cuando el parche se comprime, el gel fluye y se mueve de manera que su grosor en la región en la que se aplica presión se hace insignificante, y la radiación UV transmitida a través del parche es capaz de estimular a la sustancia activa de manera que la fluorescencia se puede observar a través de al menos una porción del parche. De esta manera, se produce un cambio en la imagen a medida que el parche de gel es descomprimido por un dedo o similar. Los materiales particularmente preferidos para absorber la radiación UV y que se incorporan en un gel de poli(uretano) son 4-dimetilaminobenzaldehído y 2,5-dihidroxibenzaldehído.

Los ejemplos de absorbentes de UV preferidos son los siguientes:

- 15 Riboflavina
- Cumarina 30
- 9,10-difenilantraceno
- Antraceno
- 1,6-difenilhexatrieno
- 20 Auramina O
- Vitamina B12
- Cumarina 1
- 4,6-diamidino-2-fenilindol
- Piroxicam
- 25 POPOP
- Sulfato de quinina
- 1,4-difenilbutadiena
- Azobenceno
- Hematina
- 30 Bacterioclorofila a
- Avobenzona (Butil Metoxi dibenzoil metano)
- Benzofenona-9
- 3-Bencilidenbornan-2-ona
- Cinoxato (*p*-metoxicinamato de 2-etoxietilo)
- 35 1-*p*-Cumenil-3-fenilpropano-1,3-diona
- Trioleato de digaloiolo
- Dihidroxiacetona
- 2,5-Dihidroxibenzaldehído
- Dioxibenzona (Benzofenona-3)
- 40 Ensulizol
- 4-bis(hidroxiopropil)aminobenzoato de 2-etilo
- 2-ciano-3,3-difenilacrilato de 2-etilhexilo
- Aminobenzoato de glicerilo
- Homosalato (salicilato de homometilo)
- 45 Ácido 3-(imidazol-4-il)acrílico y su éster etílico
- Isopentenil-4-metoxicinamato
- Salicilato de 4-isopropilbencilo
- Lawsome con dihidroxiacetato
- Antranilato de mentilo (Meradimato)
- 50 4-Metilbencilidenalcanfor
- 4-dimentilaminobenzaldehído
- 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno
- Mexenona
- Mexoryl XL
- 55 Metilsulfato de *N,N,N*-trimetil-4-(2-oxoborn-3-ilidenmetil)anilinio
- Neo Heliopan AP
- Octocrileno
- Metoxicinamato de octilo (Octinoxato, *p*-metoxicinamato de etilhexilo)
- Salicilato de octilo (salicilato de 2-etilhexilo)
- 60 Ácido alfa-(2-oxoborn-3-iliden)tolueno-4-sulfónico
- Oxibenzona
- Padimato A
- Padimato O

- Ácido p-aminobenzoico
- Sulisobenzona
- Tinosorb M
- Tinosorb S
- 5 Dióxido de titanio
- Salicilato de trolamina
- UVasorb HEB
- UVinul A Plus
- UVinul T150
- 10 Óxido de cinc

Estas sustancias son absorbentes de la radiación ultravioleta, generalmente con un gran coeficiente de extinción en el intervalo del ultravioleta. Se prefiere particularmente 4-dimetilaminobenzaldehído con  $\lambda_{\max}$  de 342 nm y un coeficiente de extinción de  $29.800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , y 2,5-dihidroxibenzaldehído con  $\lambda_{\max}$  de 363 nm.

- 15 De manera similar a la Figura 5, en otra realización se usa una capa de polímero para evitar que el oxígeno molecular alcance a un colorante fosforescente incorporado en o asociado con un documento de valor. La aplicación de presión a la capa reduce su grosor de manera similar a como se muestra en la Figura 5, y permite que el oxígeno alcance el colorante y extinga la emisión, y altere así el aspecto visual de la imagen. La relajación de la capa nuevamente al grosor original, que se producirá en minutos e idealmente en segundos, restaura el equilibrio del sistema. Se pueden incorporar juntas sustancias fosforescentes y fluorescentes en el documento de valor, oscureciéndose o contaminándose la emisión fluorescente por la fosforescencia. La presión permite que el oxígeno atraviese la barrera, extinguiendo la fosforescencia, pero la fluorescencia no es extinguida por el oxígeno, de manera que el color percibido de la radiación emitida cambiará bajo radiación ultravioleta a medida que se aplica la presión. La relajación de la capa nuevamente al grosor original, que se producirá en 5-10 minutos e idealmente en segundos, restaura el equilibrio del sistema.
- 20
- 25

Cuando se añaden capas al documento de valor, por ejemplo capas protectoras o capas que contienen filtros y similares, el grosor global del documento con todas las capas no debería exceder 1 a 150 micrómetros, y más preferible debería estar en el intervalo 80 a 120 micrómetros.

- 30 En todos los ejemplos anteriores, las alteraciones en el aspecto sólo se producirán con la aplicación de presión y son completamente reversibles, de tal manera que la eliminación de la presión da como resultado que las sustancias activas vuelvan a su estado inicial desde su estado alterado.

- 35 Las realizaciones anteriores de la invención proporcionan una característica de seguridad de billete de banco que se usa para distinguir visualmente entre billetes de banco genuinos y falsificados, y, dependiendo de las propiedades de la sustancia activa, es detectable con las lámparas ultravioletas existentes que emiten ultravioleta a lo largo de un amplio espectro, con fuerte emisión a 365 nm.

- 40 Típicamente, el cambio de imagen observado para todas las realizaciones de la invención caerá en el intervalo visible de 400-700 nm, y será estimulado en respuesta a la radiación UV. La imagen puede cambiar desde incolora a visible, o de visible a incolora, o puede cambiar de color por alteraciones en la longitud de onda emitida. Cuando la sustancia activa cambia su emisión desde una longitud de onda visible a otra longitud de onda visible, se pueden usar desplazamientos de color de, por ejemplo, azul y, al aplicar presión, al rojo, desde el verde al aplicar presión hasta el rojo, desde el amarillo al aplicar presión al rojo, o en combinaciones alternativas inversas. Dependiendo de la realización implicada, las imágenes iniciales pueden ser rojas, amarillas, verdes o azules, y después cambiar a incoloras. Como alternativa, se puede ver lo contrario, por ejemplo la imagen que cambia de incolora al aplicar presión para ponerse roja, amarilla, verde o azul.

- 45 Ahora se describirán con más detalle, a título de ejemplo, implementaciones específicas de la realización descrita generalmente en relación con la Figura 5.

#### Ejemplo 1

- 50 Para preparar una característica sensible a la presión para uso en un documento de valor, se aplicó un revestimiento que contiene un luminóforo excitado por radiación de alrededor de 365 nm a una película de PET, y se revistió con un polímero flexible que incorpora un absorbente o bloqueante de UV. El polímero escogido fue poli(uretano), que se sintetizó de la siguiente manera usando un diol precursor.

En primer lugar, se sintetizó poli(caprolactona)diol añadiendo una mezcla de caprolactona (1 mol, 114,0 g) y butanodiol (0,11 moles, 10,0 g) a un matraz de fondo redondo de dos bocas equipado con un condensador. La mezcla se calentó a 130°C toda la noche en atmósfera de nitrógeno, en presencia de dilaurato de dibutilestano como

catalizador. Esto produjo poli(caprolactona)diol como un sólido a temperatura ambiente, con un peso molecular de  $1.200 \text{ g mol}^{-1}$ , determinado mediante cromatografía de exclusión de tamaños en tetrahidrofurano (THF). El poli(caprolactona)diol (30,01 g, 70% del total) se añadió entonces a un reactor calentado previamente, equipado con un agitador mecánico, a  $90^\circ\text{C}$  en atmósfera de nitrógeno. Se dejó que el reactor se calentase a la misma temperatura durante 30 minutos, y después la temperatura se redujo hasta  $40^\circ\text{C}$ . Se añadieron respectivamente 2 a 3 gotas de dilaurato de dibutilestaño como catalizador y diisocianato de isoforona (IPDI) (10,78 g). La temperatura de la reacción se mantuvo a  $50^\circ\text{C}$  para evitar la formación de gel, y se agitó durante 90 minutos. Después se añadió una mezcla de disolventes (dimetilsulfóxido (DMSO) y metilisobutilcetona (MIBK) en la relación 1:2 (DMSO = 6,81 g y MIBK = 13,59 g; 50% del total). La mezcla de reacción se agitó a  $50^\circ\text{C}$  durante otra hora, y después se recogieron muestras para la valoración. Los moles de NCO libre que quedan en la mezcla de reacción completa se calcularon mediante valoración usando HCl 1N en metanol y dibutilamina 1N en tolueno.

Esto logró la síntesis de poli(uretano) vía una polimerización de crecimiento por etapas según la siguiente ecuación, en la que:

$$\text{Contenido de segmento blando} = \frac{W_s}{W_s + W_i + \left[ \frac{W_i}{M_i} - \frac{W_s}{M_n} \right] M_d}$$

en la que  $M_d$  = masa molar de diol,  $M_s$  = masa de segmento blando (PCL), y  $M_n$  = peso molecular medio numérico de policaprolactona (PCL).

Segmento blando, PCL = 70 % = 30,01 g

Usando la ecuación anterior,  $W_i$  (IPDI) = 10,75 g

(Moles de NCO = 0,0967, Moles de OH = 0,05)

Se añadió una cantidad estequiométrica de 1,4-butanodiol a la mezcla de reacción para que reaccionase con todos los grupos NCO que quedan, y se dejó que la mezcla de reacción se calentase a  $50^\circ\text{C}$  durante dos horas. Se recogió otro conjunto de muestras, y se valoró siguiendo el procedimiento descrito anteriormente. La cantidad de NCO libre debería ser entonces 0. Se dejó que la mezcla de reacción se calentase a la misma temperatura durante otra hora, dejando poli(uretano) bruto. Se recogieron alrededor de 10 g de poli(uretano) bruto, y se lavó con metanol 10-15 veces y después se sumergió en alcohol isopropílico durante 24 horas. El poli(uretano) se secó a  $40^\circ\text{C}$  en un horno de vacío, y se obtuvo poli(uretano) puro.

Tras la fabricación del polímero de poli(uretano) puro, se preparó una disolución del revestimiento de luminóforo y una disolución de revestimiento de polímero/absorbente de UV. La primera disolución de revestimiento de luminóforo se obtuvo mezclando 2,5 g de disolución al 20% de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) en diclorometano (DCM) (p/p) con 0,5 ml de disolución de luminóforo ( $38 \text{ mg/cm}^3$  de luminóforo en DCM). Típicamente, el luminóforo se seleccionó para mostrar radiación verde bajo irradiación de UV, aunque se pueden escoger luminóforos que emiten radiación que corresponde a otros colores. La segunda disolución de revestimiento de polímero/absorbente de UV se obtuvo mezclando 0,5 g de disolución al 20% de poli(uretano) en DCM (p/p) con 1 ml de disolución de benzofenona ( $250 \text{ mg/cm}^3$  en DCM), siendo la benzofenona un filtro o bloqueante de UV.

Los dos revestimientos se aplicaron entonces a una película de PET para confirmar que los revestimientos actuaron según la presente invención. Los revestimientos aplicados a tal película de PET se pueden aplicar a un documento de valor directamente, o también a la película de PET, formando la combinación de película de PET y los 2 revestimientos un parche que se aplica entonces a un documento de valor.

La película de PET se revistió en primer lugar con la primera disolución de revestimiento usando revestidores manuales, también conocidos como barras K, para dar un grosor de película húmeda de  $4 \mu\text{m}$ , y después se dejó secar. La película de PET revestida se revistió entonces con el segundo revestimiento de absorbente de UV usando un revestidor manual, para dar un grosor de película húmeda de  $50 \mu\text{m}$ . La película de PET revestida se dejó secar a temperatura ambiente, de tal manera que la película de PET tuvo entonces un primer revestimiento que contiene el luminóforo de revestimiento total y un segundo revestimiento flexible que contiene el bloqueante de UV, siendo el grosor global alrededor de  $10 \mu\text{m}$ . Bajo irradiación de UV sin presión aplicada, no se pudo observar fluorescencia.

Tras la aplicación de presión digital bajo irradiación de UV, se observó fluorescencia procedente del primer revestimiento. Esto fue debido a que el segundo revestimiento se había adelgazado alrededor de la región en la que se aplicó presión hasta un grosor entre  $8$  y  $0,5 \mu\text{m}$ , y, a medida que se retiró el dedo, la región delgada del segundo revestimiento ya no impidió que toda la UV alcanzase la capa de luminóforo. La emisión desde la capa de luminóforo se pudo observar así en la región en la que se había aplicado presión. Tras la eliminación de la presión táctil, el



segundo revestimiento flexible se relajó nuevamente de forma gradual hasta un grosor uniforme, impidiendo entonces que toda la radiación de UV alcanzase el primer revestimiento, y desactivando la fluorescencia.

- 5 De este modo, seleccionando un bloqueante de UV apropiado y combinándolo con un polímero flexible, se puede revestir un luminóforo con una capa que se dobla y se adelgaza suficientemente al aplicar presión digital para permitir que la luz UV alcance al luminóforo y permitir así que el luminóforo altere sus características visibles. Si se quiere, se añaden suavizantes adicionales al polímero para asegurarse de que retiene su flexibilidad durante períodos de tiempo prolongados, típicamente el tiempo de vida de un documento de valor.

#### Ejemplo 2

- 10 Se encontró que un número de benzaldehídos sustituidos filtran la radiación UV alrededor de 365 nm, y de este modo actúan como filtros o bloqueantes de UV. El 2,5-dihidroxibenzaldehído tiene un máximo de absorción de 363 nm en metanol (MeOH), y es un reactivo de reticulación para el prepolímero de poli(uretano), debido a la presencia de dos grupos hidroxilo. La unión covalente del filtro de UV al polímero evita la posible migración del filtro de UV desde el polímero.

- 15 En este segundo ejemplo, se sintetizó poli(uretano) calentando poli(caprolactonadiol) (M.N. 2000, 8 g) hasta 80°C, y se desgasificó a vacío. Después del enfriamiento hasta la temperatura ambiente, se añadió dilaurato de dibutilestano (4 gotas) y THF (seco, 20 cm<sup>3</sup>). Se añadió gota a gota diisocianato de isoforona (3,2 g, 14,4 mmoles) vía un embudo de goteo igualador de la presión. La reacción se calentó hasta 60°C, y se añadió 2,5-dihidroxibenzaldehído (3 g, 21,7 mmoles) y se dejó agitar a esta temperatura toda la noche. Se añadió ftalato de diisooctilo (5 cm<sup>3</sup>) y se dejó reaccionar durante otras 2 horas. La reacción se enfrió hasta la temperatura ambiente, y el THF se eliminó a vacío.
- 20 El polímero se lavó con MeOH y alcohol propílico (iPrOH) para dar un polímero gelatinoso verde pálido. De este modo, se encontró que la preparación del poli(uretano) en presencia de ftalato de diisooctilo da como resultado un material gelatinoso blando, tras la protección de los extremos con el benzaldehído sustituido.

Este polímero a base de policaprolactona (250 mg) se mezcló a conciencia con poli(uretano) de Dureza Shore 5 moldeado en gel, para dar una mezcla polimérica con un filtro de UV integral.

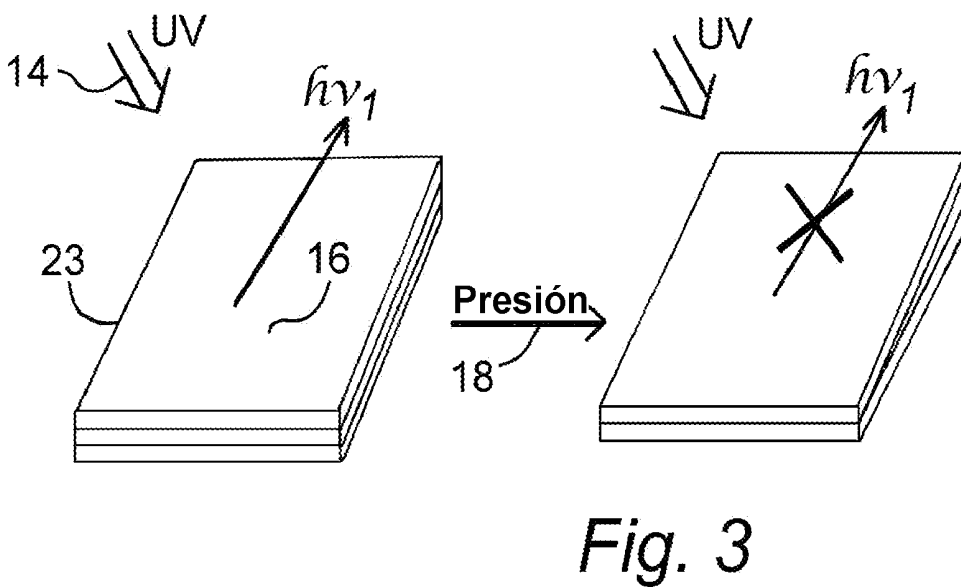
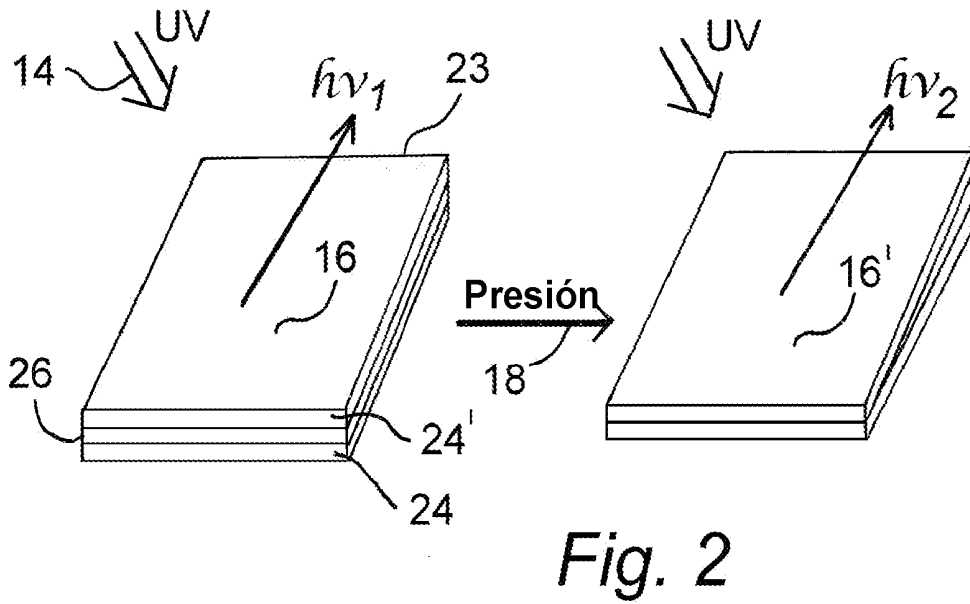
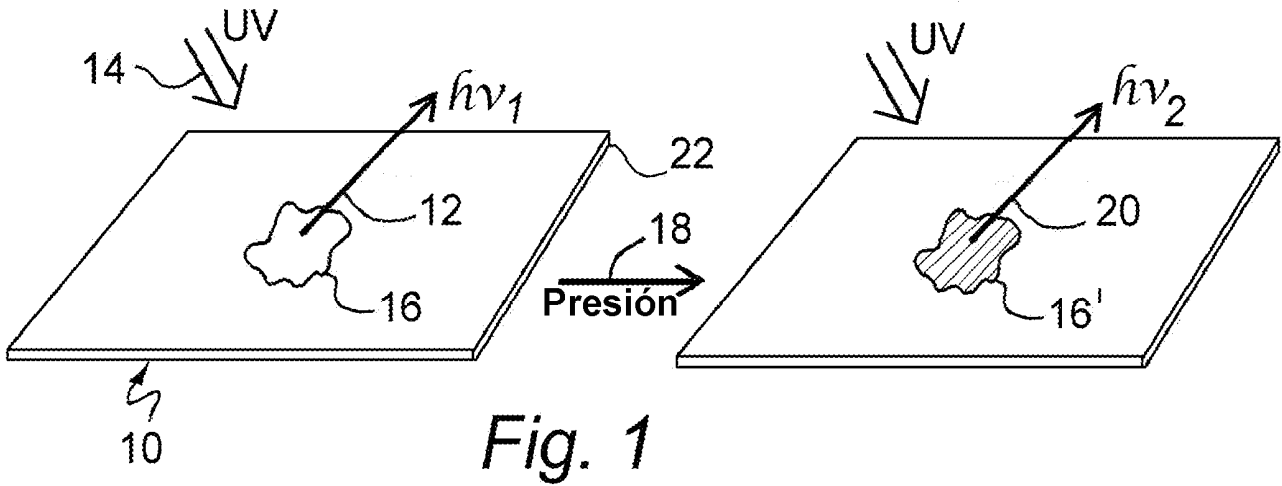
- 25 Se preparó un revestimiento de luminóforo disolviendo luminóforo (2 g) en THF (8 cm<sup>3</sup>), y se mezcló con 10 g de PMMA al 10% p/p en dicloroetano para dar un primer revestimiento en forma de una mezcla de fluoróforo-polímero. Al igual que con el ejemplo 1, típicamente se escogió un luminóforo que emite en la parte verde del espectro visible bajo irradiación de UV, aunque se pueden usar otros luminóforos.

- 30 El revestimiento de luminóforo se aplicó a papel ópticamente mate, y se dejó secar toda la noche. La mezcla polimérica se aplicó entonces al papel y sobre el revestimiento de luminóforo, usando un revestidor manual, y se dejó endurecer durante una hora. Bajo irradiación de UV, el sistema de dicapa resultante se pudo comprimir usando presión digital para revelar la fluorescencia desde la capa subyacente. La capa de poli(uretano) se relajó nuevamente en unos pocos minutos tras la eliminación de la presión para evitar la fluorescencia.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Un documento de seguridad que posee una imagen formada por una sustancia activa, comprendiendo el documento una capa que contiene un filtro de UV, caracterizado por que la capa se puede comprimir para impedir el funcionamiento del filtro de UV de modo que la sustancia activa sea sensible a la presión aplicada a la capa compresible para alterar temporalmente el aspecto de la imagen cuando se visualiza bajo radiación ultravioleta.
- 2.- Un documento de seguridad según la reivindicación 1, en el que la radiación ultravioleta es radiación ultravioleta de amplio espectro.
- 3.- Un documento de seguridad según la reivindicación 1 o reivindicación 2, en el que la capa compresible es sensible a la presión para alterar el aspecto de la imagen durante 5 minutos a 0,1 segundos.
- 10 4.- Un documento de seguridad según la reivindicación 3, en el que la capa compresible es sensible a la presión para alterar el aspecto de la imagen durante 60 segundos a 1 segundo.
- 5.- Un documento de seguridad según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa compresible es sensible a presión táctil aplicada por un dedo o pulgar humano.
- 15 6.- Un documento de seguridad según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la sustancia activa se incorpora en una tinta que forma al menos parte de la imagen.
- 7.- Un documento de seguridad según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un sustrato, y en el que la sustancia activa se incorpora en el sustrato.
- 8.- Un documento de seguridad según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende además un sustrato en el que la sustancia activa se incorpora en un parche aplicado al sustrato.
- 20 9.- Un documento de seguridad según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la sustancia activa se dispersa en un polímero, material tixotrópico o adhesivo.
- 10.- Un documento de seguridad según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la sustancia activa se incorpora en fibras, hebras, hilo embebido, hilo fenestrado, o cinta, en un sustrato.
- 25 11.- Un documento de seguridad según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa compresible es un parche que encapsula una sustancia fluible.
- 12.- Un documento de seguridad según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la sustancia activa está asociada con una capa dispuesta encima de un sustrato.
- 13.- Un documento de seguridad según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la sustancia activa está asociada con dos, tres o más capas comunicantes dispuestas encima de un sustrato.
- 30 14.- Un documento de seguridad según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la sustancia activa comprende al menos uno de los siguientes: colorante o colorantes orgánicos o inorgánicos, cromóforo(s), multicromóforo(s), luminóforo(s).
- 15.- Un documento de seguridad según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la sustancia activa es capaz de formar excímeros y es sensible a la presión para alterar el número de excímeros.

35



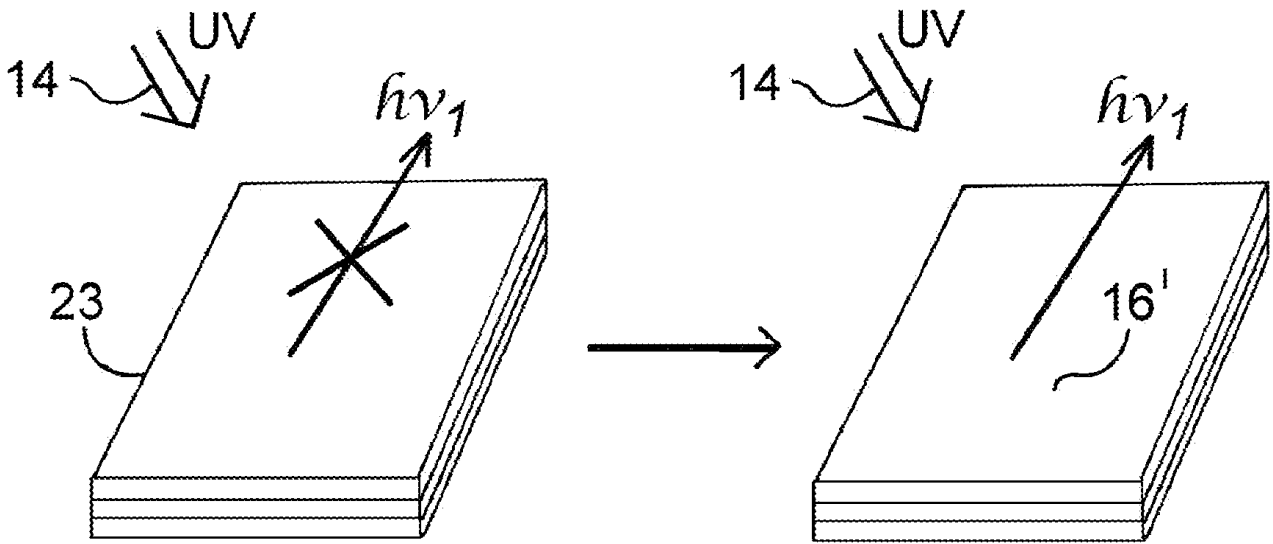


Fig. 4

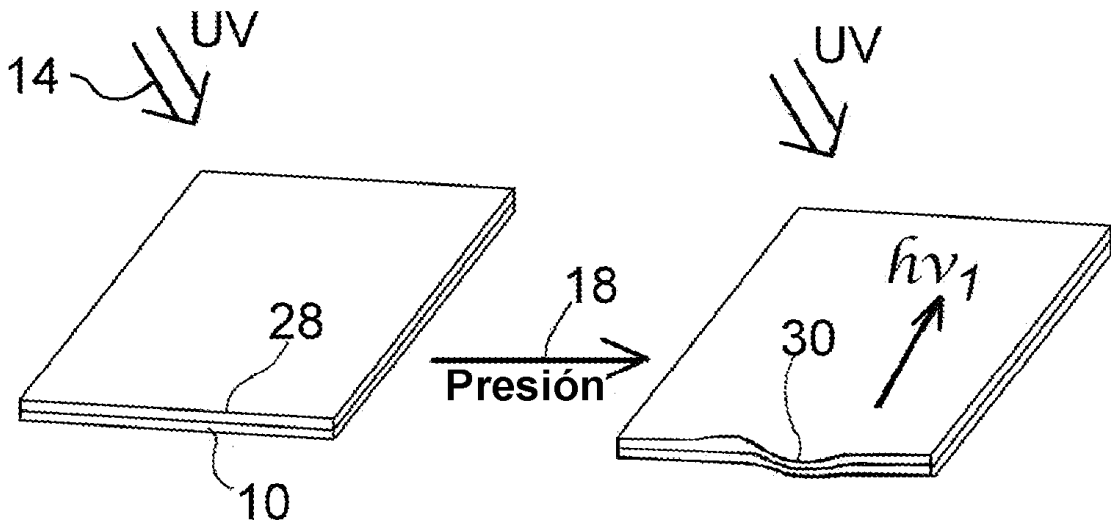


Fig. 5