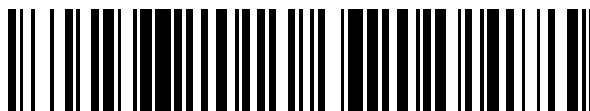


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 652**

51 Int. Cl.:

B41M 3/14 (2006.01)

B42D 25/00 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2008** **E 08857770 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.02.2015** **EP 2214913**

54 Título: **Procedimiento para producir un documento de seguridad y/o de valor con informaciones personalizadas**

30 Prioridad:

07.12.2007 DE 102007059746

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.03.2015

73 Titular/es:

BUNDESDRUCKEREI GMBH (50.0%)

Oranienstrasse 91

10958 Berlin, DE y

BAYER MATERIAL SCIENCE AG (50.0%)

72 Inventor/es:

HAGEMANN, MICHAEL;

MATHEA, ARTHUR;

MUTH, OLIVER;

PFLUGHOEFFT, MALTE;

FISCHER, JÖRG y

PUDLEINER, HEINZ

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 531 652 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

Procedimiento para producir un documento de seguridad y/o de valor con informaciones personalizadas

Sector de la invención

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de un documento de seguridad y/o de valor que contiene una asociación de capas poliméricas o que se compone de ellas, en donde la asociación de capas poliméricas está formada por una asociación parcial de capas poliméricas y una capa de cubrición polimérica, y en donde la asociación parcial de capas poliméricas y/o la capa de cubrición polimérica contiene un componente sensible al láser, con las siguientes etapas de procedimiento: A) sobre la asociación parcial de capas poliméricas se aplica una primera información mediante un proceso de impresión por chorro de tinta como capa de impresión por
10 chorro de tinta de color, B) sobre la capa de impresión por chorro de tinta se aplica la capa de cubrición polimérica y se une con la asociación parcial de capas poliméricas. La invención se refiere, además, a un documento de seguridad y/o de valor que se puede producir con un procedimiento de este tipo.

Estado conocido de la técnica y antecedentes de la invención

15 Como personalización de un documento de seguridad y/o de valor se designa un proceso en el que informaciones personalizadas, es decir, para una determinada persona, que está determinada como portadora o titular del documento de seguridad y/o de valor, se aplican sobre o bien en el documento de seguridad y/o de valor en cuestión informaciones individuales, por ejemplo informaciones de imágenes tales como una fotografía de pasaporte, huella dactilar, etc., secuencias de símbolos tales como nombre, dirección, domicilio, etc. Esto puede tener lugar, por ejemplo, en forma de estampaciones en color o en blanco/negro o grabado láser. Alternativa o adicionalmente, estas
20 u otras informaciones individuales personalizadas pueden ser almacenadas, sin embargo, también en un circuito electrónico integrado en el documento de seguridad y/o de valor, pudiendo entonces ser leído el circuito electrónico o bien las informaciones contenidas en el mismo por parte de personas autorizadas. Además de ello, también pueden estar integrados en el documento otros componentes electrónicos para el almacenamiento y la visualización de informaciones, p. ej. un módulo de display.

25 La personalización puede tener lugar de forma centralizada o descentralizada. En el caso de la personalización centralizada, se hacen constar las informaciones personalizadas y se transmiten a un fabricante del documento de seguridad y/o de valor. Éste acopla entonces las informaciones personalizadas en el o bien al documento de seguridad y/o de valor en el transcurso de su producción y acabado. En el caso de la personalización descentralizada, por parte del fabricante del documento de seguridad y/o de valor se proporciona una pieza
30 elemental en bruto no personalizada a uno o varios lugares de personalización separados en el espacio por el fabricante, el cual lleva a cabo la constatación de las informaciones personalizadas y luego las aplica por sí mismas a la o bien en la pieza elemental en bruto y, de esta forma, acaba el documento de seguridad y/o de valor, eventualmente además completado mediante la subsiguiente aplicación de una película protectora superior. Además de ello, existe la posibilidad de una personalización semi-descentralizada, en la que el fabricante proporciona las piezas elementales en bruto no personalizadas a uno o varios lugares de personalización separados en el espacio por el fabricante que recibe las informaciones personalizadas por los lugares de determinación separados en el espacio por el fabricante y/o de los lugares de personalización y emite los documento de seguridad y/o de valor personalizados.

40 A partir de las citas bibliográficas DE 2 907 004 C2, DE 3 151 407 C1 y EP 0 219 011 B1 se conocen diferentes procedimientos para la inscripción por láser de documento de seguridad y/o de valor. Con este tipo de procedimientos pueden incorporarse informaciones personalizadas en las capas situadas en el interior de un documento de seguridad y/o de valor y, de esta forma, están muy bien aseguradas frente a manipulaciones. No obstante, mediante estos procedimientos no es posible la incorporación de informaciones personalizadas de color tales como, p. ej., de fotografías de pasaporte a todo color.

45 A partir de las citas bibliográficas US 6.685.312, US 6.932.527, US 6.979.141, US 7.037.013, US 6.022.429 y US 6.264.296 se conocen diferentes procedimientos para la producción de documentos de seguridad y/o de valor, en los que sobre una pieza elemental en bruto acabada se aplica una capa de impresión por chorro de tinta y, a continuación, eventualmente con un barniz protector o una película protectora, se protege la capa de impresión por chorro de tinta para la protección de deterioros mecánicos y/o químicos o manipulaciones. Por lo tanto, estos
50 procedimientos son esencialmente adecuados para la personalización descentralizada. Ciertamente, con estos procedimientos se pueden incorporar informaciones personalizadas a color en el documento de seguridad y/o de valor, pero la disposición muy próxima a la superficie resultante no ofrece, en virtud del tipo de unión, seguridad

suficiente alguna frente a manipulaciones de las informaciones personalizadas, dado que la película protectora no pasa a formar una unión monolítica con el sustrato.

- 5 También el documento WO 2005/098746 A da a conocer un procedimiento para la producción de un documento de seguridad y/o de valor ("documento ID") que contiene una asociación de capas poliméricas, estando formada la asociación de capas poliméricas por una asociación parcial de capas poliméricas y una capa de cubrición polimérica, y en donde la asociación parcial de capas poliméricas y/o la capa de cubrición polimérica contiene un componente sensible al láser.

Problema técnico de la invención

- 10 La invención se basa en el problema técnico de indicar un procedimiento para la producción de un documento de seguridad y/o de valor en el que informaciones personalizadas de color estén aseguradas con una elevada seguridad frente a manipulaciones y que pueda a llevarse a cabo tanto de forma centralizada, semi-descentralizada como descentralizada.

Rasgos fundamentales de la invención y formas de realización preferidas

- 15 Para la solución de este problema técnico, la invención enseña un procedimiento para la producción de un documento de seguridad y/o de valor que contiene una asociación de capas poliméricas o que se compone de ellas, en donde la asociación de capas poliméricas está formada por una asociación parcial de capas poliméricas y una capa de cubrición polimérica, y en donde la asociación parcial de capas poliméricas y/o la capa de cubrición polimérica contiene un componente sensible al láser o varios componentes sensibles al láser, con las siguientes etapas de procedimiento: A) sobre la asociación parcial de capas poliméricas se aplica una primera información personalizada por medio de un proceso de impresión por chorro de tinta en forma de una capa de impresión por chorro de tinta de color, B) sobre la capa de impresión por chorro de tinta se aplica al menos una capa de cubrición polimérica y se reúne con la asociación parcial de capas poliméricas mediante laminación térmica y C) mediante grabado láser se incorpora una segunda información personalizada en la asociación de capas poliméricas obtenida en la etapa B) del documento de seguridad y/o de valor. La etapa C), incorporación del grabado láser, sin embargo, también puede llevarse a cabo alternativamente antes de las etapas A) y/o B). La ventaja de esta forma de realización es que no puede aparecer interacción alguna entre la radiación láser y la capa de impresión por chorro de tinta. Además, se puede sobreimprimir en toda su superficie una personalización incorporada (en negro) y, por consiguiente, puede ser ocultada de forma no visible. Si la tinta de sobreimpresión es transparente a IR, entonces esta información ocultada puede ser leída por la máquina.

- 30 Con la invención se consigue que la primera información personalizada quede integrada en color en el documento de seguridad y/o de valor y quede integrada en una asociación monolítica que es formada por la laminación térmica de la asociación parcial de capas poliméricas con la capa de cubrición polimérica. Con ello, se garantiza una muy elevada seguridad de manipulación, dado que es prácticamente imposible una manipulación mediante el desprendimiento de la capa de cubrición polimérica. Dado que en el caso de la laminación térmica, la asociación parcial de capas poliméricas y la capa de cubrición polimérica se unen entre sí esencialmente con continuidad de materia.

- 40 Una asociación parcial de capa polimérica se designa también como pieza elemental en bruto de tarjetas o documentos. Por norma general, está formada por una pluralidad de capas poliméricas, en donde al menos una de las capas poliméricas, la mayoría de las veces varias capas poliméricas, puede o bien pueden portar una capa de impresión. Una de las capas poliméricas puede portar también un circuito electrónico (en inglés Integrated Circuit, IC), un módulo de display u otra conexión electrónica o puede contener embutidos a estos componentes. Las capas poliméricas de la asociación parcial de capas poliméricas están unidas entre sí, por ejemplo, mediante pegado o también mediante laminación térmica. La expresión asociación parcial de capas poliméricas comprende, sin embargo, también piezas elementales en bruto para tarjetas producidas monolíticamente, por ejemplo en el transcurso de la colada por inyección o prensado por inyección, de forma reactiva o no reactiva. En este sentido, una asociación parcial de capas poliméricas no tiene que ser necesariamente producida a partir de varias capas poliméricas. Sin embargo, este será el caso en la mayoría de los documentos de seguridad y/o de valor.

Esta laminación térmica puede tener lugar a temperaturas entre 140 y 270°C, preferiblemente de 140 a 210°C, y presiones (presión específica directamente en la pieza de trabajo) de 1 a 10 bares, en particular de 3 a 7 bares.

- 50 Después de la etapa B) (y antes y/o después de la etapa C)) puede tener lugar un examen óptico con el fin de comprobar defectos de la unión por parte de la laminación térmica.

Básicamente, como materiales para la asociación parcial de capas poliméricas y la capa de cubrición polimérica se pueden emplear todos los materiales poliméricos habituales en el sector de los documentos de seguridad y/o de valor. Los materiales poliméricos pueden estar formados, de manera idéntica o distinta, a base de un material polimérico del grupo consistente en "PC (policarbonato, en particular policarbonato de bisfenol A), PET (poli(tereftalato de etilenglicol)), PMMA (poli(metacrilato de metilo)), TPU (elastómeros de poliuretano termoplástico), PE (polietileno), PP (polipropileno), PI (poliimida o poli-trans-isopreno), PVC (poli(cloruro de vinilo)) y copolímeros de este tipo de polímeros". Se prefiere el empleo de materiales de PC, pudiendo emplearse, por ejemplo para la capa de cubrición polimérica, en particular los denominados materiales de baja T_g .

Materiales de baja T_g son polímeros, cuya temperatura de transición vítrea se encuentra por debajo de 140°C. En este caso, se prefiere que la asociación parcial de capas poliméricas y la capa de cubrición polimérica estén formadas por polímeros iguales o diferentes, conteniendo al menos el polímero básico de la capa de cubrición polimérica, preferiblemente también el polímero básico de la asociación parcial de capas poliméricas, grupos reactivos iguales entre sí o diferentes, en donde en el caso de una temperatura de laminación inferior a 200°C, grupos reactivos de la capa de cubrición polimérica reaccionan entre sí y/o con grupos reactivos de la asociación parcial de capas poliméricas y pasan a formar entre sí una unión covalente. Con ello se puede reducir la temperatura de laminación, sin que de esta forma peligre la asociación interna de las capas laminadas. Esto estriba en que (en el caso de grupos reactivos tanto en la asociación parcial de capas poliméricas como en la capa de cubrición polimérica) las distintas capas poliméricas no pueden ser deslaminadas sin más en virtud de la reacción de los respectivos grupos reactivos. Dado que entre las capas tiene lugar un acoplamiento reactivo, en cierto modo una laminación reactiva. En segundo lugar, se posibilita que, debido a la temperatura de laminación más baja, se impide una modificación de la capa de impresión por chorro de tinta de color, en particular una variación de color. En este caso, se prefiere que la temperatura de transición vítrea T_g de la capa de cubrición polimérica ascienda, antes de la laminación térmica, a menos de 120°C, (o también a menos de 110°C o de 100°C), siendo la temperatura de transición vítrea de esta capa polimérica, después de la laminación térmica por reacción de grupos reactivos del polímero básico de la capa polimérica entre sí, al menos 5°C, preferiblemente al menos 20°C superior a la temperatura de transición vítrea antes de la laminación térmica. En este caso no (sólo) tiene lugar un acoplamiento reactivo de las capas a laminar entre sí, más bien tiene lugar un aumento del peso molecular y, por consiguiente, de la temperatura de transición vítrea mediante reticulación del polímero dentro de la capa y entre las capas. Esto dificulta adicionalmente una deslaminación. Preferiblemente, la temperatura de laminación en la etapa B) asciende, en el caso de emplear materiales poliméricos de este tipo, a menos de 180°C, todavía mejor a menos de 150°C. La elección de los grupos reactivos adecuados es posible sin dificultad para el experto en la química de polímeros. Grupos reactivos a modo de ejemplo se eligen del grupo consistente en: "-CN, -OCN, -NCO, -NC, -SH, -S_x, -Tos, -SCN, -NCS, -H, epoxi (-CHOCH₂), -NH₂, -NN⁺, -NN-R, -OH, -COOH, -CHO, -COOR, -Hal (-F, -Cl -Br, -I), -Me-Hal (Me = al menos metal divalente, por ejemplo Mg), -Si(OR)₃, -SiHal₃, -CH=CH₂ y -COR", en donde R puede ser un grupo reactivo o no reactivo arbitrario, por ejemplo -H, -Hal, alquilo C₁-C₂₀, arilo C₃-C₂₀, aralquilo C₄-C₂₀, en cada caso ramificado o lineal, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido, o correspondientes heterociclos con uno o varios heteroátomos N, O o S iguales o diferentes". Naturalmente, son posibles otros grupos reactivos. A ellos pertenecen los participantes en la reacción de la reacción de Diels-Alder o de una metátesis. Los grupos reactivos pueden estar unidos directamente al polímero básico o pueden estar unidos con el polímero básico a través de un grupo espaciador. Como grupos espaciadores entran en consideración todos los grupos espaciadores conocidos por el experto en la materia de la química de polímeros. En este caso, los grupos espaciadores pueden ser también oligómeros o polímeros que inducen elasticidad, con lo cual se reduce el riesgo de rotura del documento de seguridad y/o de valor. Grupos espaciadores inductores de elasticidad de este tipo son familiares para el experto en la materia y, por lo tanto, no necesitan describirse aquí adicionalmente. Únicamente a modo de ejemplo se pueden mencionar grupos espaciadores que se eligen del grupo consistente en "-(CH₂)_n-, -(CH₂-CH₂-O)_n-, -(SiR₂-O)_n-, -(C₆H₄)_n-, -(C₆H₁₀)_n-, alquilo C₁-C_n, arilo C₃-C_(n+3), aralquilo C₄-C_(n+4), en cada caso ramificado o lineal, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido, o correspondientes heterociclos con uno o varios heteroátomos N o S iguales o diferentes" con n = 1 a 20, preferiblemente 1 a 10. En relación con grupos reactivos adicionales o posibilidades de modificación se remite a la cita bibliográfica "Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry", editorial Wiley, edición electrónica 2007. La expresión polímero básico designa, en el marco de las realizaciones precedentes, una estructura polimérica que no porta grupos reactivos bajo las condiciones de laminación empleadas. En este caso, se puede tratar de homopolímeros o copolímeros. También quedan comprendidos polímeros modificados con respecto a los polímeros mencionados.

En el marco de la invención es también posible que la cara de la asociación parcial de capas poliméricas orientada hacia la capa de cubrición polimérica se modifique químicamente, antes o después de la impresión con la capa de impresión por chorro de tinta de manera que sobre la superficie queden unidos los grupos reactivos precedentemente mencionados.

En un perfeccionamiento de la invención, la asociación parcial de capas poliméricas contiene una conexión electrónica o bien un circuito electrónico (incorporada por laminación o embutido), almacenándose en el circuito electrónico una tercera información personalizada, antes, en particular inmediatamente antes, al mismo tiempo o después de la etapa C). Es conveniente que la asociación parcial de capas poliméricas, en la cara del circuito electrónico y/o en la cara enfrentada al circuito electrónico, presente, al menos en la zona del circuito electrónico, una estampación preferiblemente opaca. Con ello, el circuito electrónico puede ser protegido frente a la acción de la luz, o puede incorporarse una capa de convertidor conforme a la cita bibliográfica EP 4106463.

El componente sensible al láser está configurado en la asociación parcial de capas poliméricas y/o en la capa de cubrición polimérica. Se prefiere que (sólo) la asociación parcial de capas poliméricas contenga una capa sensible al láser. Con ello, se dificulta un intento de manipulación, dado que la información personalizada creada mediante grabado láser permanece profundamente contenida en la asociación parcial de capas poliméricas, aun cuando también se retiren la capa de cubrición polimérica y la capa de impresión por chorro de tinta.

En la etapa A puede aplicarse, sobre una o sobre las dos caras de la asociación parcial de capas poliméricas, una capa de impresión por chorro de tinta de color personalizada. Entonces, las capas de impresión por chorro de tinta de color en diferentes caras pueden, pero no tienen por qué representar en cada caso informaciones parciales de la primera información personalizada y pueden disponerse opcionalmente entre sí de forma complementaria y con precisión de registro. Expresado con otras palabras, las distintas capas de impresión por chorro de tinta representan imágenes parciales de una imagen completa.

En otra forma de realización, en la etapa A se aplican capas de impresión por chorro de tinta de color personalizadas sobre las dos caras de la asociación parcial de capas poliméricas. En este caso, el cuerpo de la tarjeta de la asociación parcial de capas poliméricas no es, sin embargo, transparente, de modo que las dos capas de impresión contienen informaciones de personalización independientes.

En la invención, la primera información personalizada es la parte de color de una información de imagen completa personalizada, en donde la segunda información personalizada es la parte en negro de la información de imagen completa personalizada. En este caso, la información de imagen completa se genera sólo tanto mediante la capa de impresión por chorro de tinta como también por el grabado láser, representando la capa de impresión por chorro de tinta una primera imagen parcial y representando el grabado láser una segunda imagen parcial de la información de la imagen completa. Se entiende que en este caso las imágenes parciales deben ser generadas o bien incorporadas con precisión de registro entre sí. Particularmente preferido en este caso es que primero se incorpore la parte en negro (etapa C), dado que una orientación con precisión de adaptación de la impresión por chorro de tinta (etapa A) es más fácil técnicamente de realizar, A continuación, tiene lugar la laminación (etapa B).

Opcionalmente, antes o después de la etapa B) o C) puede llevarse a cabo un examen óptico de la capa de impresión por chorro de tinta de color y/o un examen electrónico de la conexión electrónica, en particular del circuito electrónico o módulo de display.

La asociación parcial de capas poliméricas puede estar provista, dispuesta en su interior o sobre una o las dos caras, adicionalmente de una capa de impresión que está aplicada con una tecnología no de impresión por chorro de tinta. A ella pertenece los procesos clásicos de impresión tales como grabado en relieve (directo e indirecto), grabado plano en las estampaciones, impresión offset, sin humedad ni agua, impresión a fondo (impresión por tamiz de seda), impresión digital así como, en particular, impresión por calcografía e impresión por fotograbado.

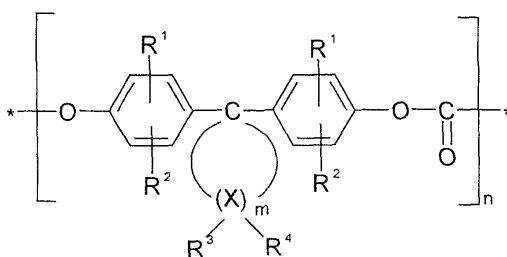
La invención se refiere, además, a un documento de seguridad y/o de valor que contiene una asociación parcial de capas poliméricas y una capa de cubrición polimérica, o que se compone de ellas, estando dispuesta entre la asociación parcial de capas poliméricas y la capa de cubrición polimérica una capa de impresión por chorro de tinta de color producida mediante impresión por chorro de tinta con una primera información personalizada, y en donde en la asociación parcial de capas poliméricas y/o la capa de cubrición polimérica, que contiene un componente sensible al láser, está dispuesta una segunda información personalizada producida mediante grabado láser. Las explicaciones con respecto al procedimiento precedentemente mencionado son válidas análogamente.

La primera información personalizada o bien la información de imagen completa personalizada será típicamente una representación de imagen, en particular una fotografía de pasaporte de una persona.

La segunda información personalizada puede contener una secuencia personalizada de signos o puede consistir en ella. En este caso, puede tratarse, por ejemplo, del nombre de la persona en cuestión, de su fecha de nacimiento y/o de su dirección, etc. La segunda información personalizada puede comprender, sin embargo, también informaciones individuales de los documentos tales como, por ejemplo, número de serie o fecha de expedición, o puede componerse de éstas.

La asociación parcial de capas poliméricas puede presentar un espesor en el intervalo de 200 a 2000 μm , en particular de 400 a 1500 μm . La capa de cubrición polimérica puede presentar un espesor en el intervalo de 5 a 270 μm , preferiblemente de 10 a 120 μm , lo más preferiblemente de 20 a 120 μm .

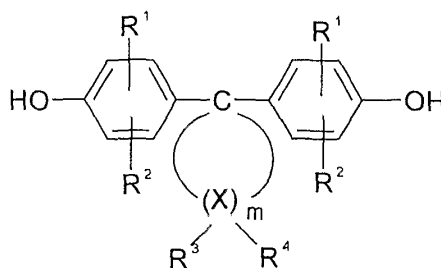
Para la producción de la capa de impresión por chorro de tinta se pueden emplear básicamente todas las tintas de la práctica estándar. Se prefiere el uso de un preparado que contenga: A) 0,1 a 20% en peso de un aglutinante con un derivado de policarbonato a base de un dihidroxidifenilcicloalcano geminal disustituido, B) 30 a 99,9% en peso de un disolvente o mezcla de disolventes preferiblemente orgánicos, C) 0 a 10% en peso, referido a la masa en seco, de un colorante o mezcla de colorantes, D) 0 a 10% en peso de un material funcional o de una mezcla de materiales funcionales, E) 0 a 30% en peso de aditivos y/o coadyuvantes, o una mezcla de este tipo de sustancias, resultando siempre la suma de los componentes A) a E) 100% en peso, como tinta de impresión por chorro de tinta. Derivados de policarbonato de este tipo son muy compatibles con materiales de policarbonato, en particular con policarbonatos a base de bisfenol A tales como, por ejemplo, películas Makrofol®. Además, el derivado de policarbonato empleado es estable a altas temperaturas y no muestra decoloración alguna a temperaturas típicas de laminación de hasta 200°C y superiores, con lo cual tampoco es necesario el empleo de los materiales de baja T_g precedentemente descritos. En particular, el derivado de policarbonato puede contener unidades estructurales de carbonato funcionales de la fórmula (I)



(I)

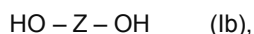
en donde R^1 y R^2 , independientemente uno de otro, significan hidrógeno, halógeno, preferiblemente cloro o bromo, alquilo C_1-C_8 , cicloalquilo C_5-C_6 , arilo C_6-C_{10} , preferiblemente fenilo, y aralquilo C_7-C_{12} , preferiblemente fenil-alquilo C_1-C_4 , en particular bencilo; m significa un número entero de 4 a 7, preferiblemente 4 ó 5; R^3 y R^4 , elegibles individualmente para cada uno de los X, significan, independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo C_1-C_6 ; X significa carbono y n significa un número entero mayor que 20, con la condición de que al menos en un átomo X, R^3 y R^4 signifiquen al mismo tiempo alquilo. Se prefiere que en 1 a 2 átomos X, pero en particular sólo en un átomo X, R^3 y R^4 sean al mismo tiempo alquilo. R^3 y R^4 pueden ser, en particular, metilo. Los átomos X en posición alfa con respecto al átomo de C difenil-sustituido (C1) no pueden estar sustituidos con dialquilo. Los átomos X en posición beta con respecto a C1 pueden estar disustituidos con alquilo. Preferiblemente, $m = 4$ ó 5 . El derivado de policarbonato puede estar formado, por ejemplo, a base de monómeros tales como 4,4'-(3,3,5-trimetilciclohexan-1,1-diil)difenol, 4,4'-(3,3-dimetilciclohexan-1,1-diil)difenol o 4,4'-(2,4,4-trimetilciclopentan-1,1-diil)difenol. Un derivado de policarbonato de este tipo puede prepararse, por ejemplo, de acuerdo con la cita bibliográfica DE 38 32 396.6 a partir de difenoles de la fórmula (Ia).

Pueden utilizarse tanto un fenol de la fórmula (Ia) bajo formación de homopolicarbonatos como varios difenoles de la fórmula (Ia) bajo formación de copolicarbonatos (el significado de los radicales, grupos y parámetros como en la fórmula I).



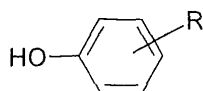
(Ia)

Además, los difenoles de la fórmula (Ia) también pueden utilizarse en mezcla con otros difenoles, por ejemplo con los de la fórmula (Ib)



para la preparación de derivados de policarbonato de alto peso molecular, termoplásticos y aromáticos.

- 5 Otros difenoles adecuados de la fórmula (Ib) son aquellos en los que Z es un radical aromático con 6 a 30 átomos de C que puede contener uno o varios núcleos aromáticos, puede estar sustituido y puede contener radicales alifáticos u otros radicales cicloalifáticos distintos a los de la fórmula (Ia) o heteroátomos como miembros de puente. Ejemplos de los difenoles de la fórmula (Ib) son: hidroquinona, resorcina, dihidroxidifenilos, bis-(hidroxifenil)-alcanos, bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos, bis-(hidroxifenil)-sulfuros, bis-(hidroxifenil)-éteres, bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas, bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos, alfa,alfa'-bis-(hidroxifenil)-diisopropilbencenos, así como sus compuestos alquilados en el núcleo y halogenados en el núcleo. Estos y otros difenoles adecuados se describen, p. ej., en las citas bibliográficas US-A 3 028 365, 2 999 835, 3 148 172, 3 275 601, 2 991 273, 3 271 367, 3 062 781, 2 970 131 y 2 999 846, en las citas bibliográficas DE-A 1 570 703, 2 063 050, 2 063 052, 2 211 956 o Fr-A 1 561 518 y en la monografía "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, Nueva York 1964".
- 10 Otros difenoles preferidos son, por ejemplo: 4,4'-dihidroxidifenol, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, alfa,alfa'-bis-(4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno, 2,2-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3-cloro-4-hidroxifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-metano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-sulfona, 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-ciclohexano, alfa,alfa'-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano y 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano. Difenoles de la fórmula (Ib) particularmente preferidos son, por ejemplo: 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano. En particular, se prefiere 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano. Los otros difenoles pueden emplearse tanto individualmente como en mezcla. La relación molar de difenoles de la fórmula (Ia) a los otros difenoles, eventualmente a utilizar conjuntamente, de la fórmula (Ib) debe oscilar entre 100% en moles de (Ia) y 0% en moles de (Ib) y entre 2% en moles de (Ia) a 98% en moles de (Ib), preferiblemente entre 100% en moles de (Ia) y 0% en moles de (Ib) y entre 10% en moles de (Ia) y 90% en moles de (Ib), y en particular entre 100% en moles de (Ia) y 0% en moles de (Ib) y entre 30% en moles de (Ia) y 70% en moles de (Ib). Los derivados de policarbonato de elevado peso molecular a base de los difenoles de la fórmula (Ia), eventualmente en combinación con otros difenoles, pueden prepararse según los conocidos procedimientos de preparación de policarbonatos. En este caso, los distintos difenoles pueden estar enlazados entre sí tanto de forma estadística como también por bloques. Los derivados de policarbonato empleados pueden estar ramificados de manera en sí conocida. Si se desea la ramificación, ésta puede alcanzarse de manera conocida mediante la condensación de pequeñas cantidades, preferiblemente cantidades entre 0,05 y 2,0% en moles (referido a los difenoles empleados) de compuestos trifuncionales o más de trifuncionales, en particular aquellos con tres o más de tres grupos hidroxilo fenólicos. Algunos ramificadores con tres o más de tres grupos hidroxilo fenólicos son: fluoroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hepteno-2, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis-[4,4-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexil]-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol, 2,6-bis-(2-hidroxi-5-metil-bencil)-4-metilfenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, éster del ácido hexa-[4-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenil]-ortotereftálico, tetra-(4-hidroxifenil)-metano, tetra-[4-(4-hidroxifenil-isopropil)fenoxi]-metano y 1,4-bis-[4',4"-dihidroxitriifenil]-metil]-benceno. Algunos de los demás compuestos trifuncionales son ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido trimesínico, cloruro de cianuro y 3,3-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol. Como interruptores de la cadena para la regulación en sí conocida del peso molecular de los derivados de policarbonato sirven compuestos monofuncionales en concentrados habituales. Compuestos adecuados son, p. ej., fenol, terc.-butilfenoles u otros fenoles alquil-sustituídos. Para la regulación del peso molecular son adecuadas, en particular, pequeñas cantidades de fenoles de la fórmula (Ic)



(Ic)

en donde R representa un radical alquilo C₈ y/o C₉ ramificado. Preferiblemente, en el radical alquilo R la porción de protones CH₃ oscila entre 47 y 89% y la porción de protones CH y CH₂ oscila entre 53 y 11%; asimismo, se prefiere R en posición o y/o p con respecto al grupo OH, y de manera particularmente preferida el límite superior de la porción orto es 20%. Los interruptores de la cadena se emplean, por lo general, en cantidades de 0,5 a 10, preferiblemente 1,5 a 8% en moles, referido a los difenoles empleados. Los derivados de policarbonato pueden prepararse de manera en sí conocida, preferiblemente, según el comportamiento en la superficie límite de fases (véase H. Schnell "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Vol. IX, página 33 y siguientes. Interscience Publ. 1964). En este caso, los difenoles de la fórmula (Ia) se disuelven en la fase acuosa alcalina. Para la preparación de copolicarbonatos con otros difenoles se emplean mezclas de difenoles de la fórmula (Ia) y de los otros difenoles, por ejemplo los de la fórmula (Ib). Para la regulación del peso molecular pueden añadirse interruptores de la cadena, p. ej. de la fórmula (Ic). Después se hace reaccionar, en presencia de una fase orgánica inerte, que preferiblemente disuelve policarbonato, con fosgeno según el método de la condensación en la superficie límite de fases. La temperatura de reacción oscila entre 0°C y 40°C. Los ramificadores eventualmente utilizados conjuntamente (preferiblemente 0,05 a 2,0% en moles) pueden disponerse con los difenoles en la fase alcalina acuosa o pueden añadirse antes de la fosgenación disueltos en el disolvente orgánico. Junto a los difenoles de la fórmula (Ia) y, eventualmente, otros difenoles (Ib) también utilizarse conjuntamente sus ésteres del ácido mono- y/o bis-clorocarboxílico, añadiéndose éstos disueltos en disolventes orgánicos. La cantidad de interruptores de la cadena así como de ramificadores se rige en función de la cantidad molar de radicales difenolato correspondientes a la fórmula (Ia) y eventualmente la fórmula (Ib); en el caso de utilizar conjuntamente ésteres del ácido clorocarboxílico, la cantidad de fosgeno se puede reducir correspondientemente de manera conocida. Disolventes orgánicos adecuados para los interruptores de cadena, así como eventualmente para los ramificadores y los ésteres del ácido clorocarboxílico son, por ejemplo, cloruro de metileno, clorobenceno, así como, en particular, mezclas a base de cloruro de metileno y clorobenceno. Eventualmente, los interruptores de cadena y ramificadores utilizados pueden disolverse en el mismo disolvente. Como fase orgánica para la policondensación en la superficie límite de fases sirve, por ejemplo, cloruro de metileno, clorobenceno, así como mezclas a base de cloruro de metileno y clorobenceno. Como fase alcalina acuosa sirve, por ejemplo, disolución de NaOH. La preparación de los derivados de policarbonato según el procedimiento en la superficie límite de fases puede catalizarse de manera habitual mediante catalizadores tales como aminas terciarias, en particular aminas alifáticas terciarias tales como trietilamina o trietilamina; los catalizadores pueden emplearse en cantidades de 0,05 a 10% en moles, referido a moles de difenoles empleados. Los catalizadores pueden añadirse antes del comienzo de la fosgenación o durante o también después de la fosgenación. Los derivados de policarbonato pueden prepararse según el procedimiento conocido en fase homogénea, el denominado "procedimiento de piridina", así como según el conocido procedimiento de transesterificación en masa fundida, utilizando, por ejemplo, carbonato de difenilo en lugar de fosgeno. Los derivados de policarbonato pueden ser lineales o ramificados, son homopolicarbonatos o copolicarbonatos a base de los difenoles de la fórmula (Ia). Mediante la composición arbitraria con otros difenoles, en particular con los de la fórmula (Ib), también se pueden variar de manera favorable las propiedades del policarbonato. En copolicarbonatos de este tipo, los difenoles de la fórmula (Ia) están contenidos en derivados de policarbonato en cantidades de 100% en moles a 2% en moles, preferiblemente en cantidades de 100% en moles a 10% en moles y, en particular, en cantidades de 100% en moles a 30% en moles, referido a la cantidad total de 100% en moles de unidades de difenol. El derivado de policarbonato puede ser un copolímero que contiene, en particular que se compone de unidades de monómeros M1 a base de la fórmula (Ib), preferiblemente bisfenol A, así como unidades de monómeros M2 a base del dihidroxidifenilcicloalcano geminal disustituido, preferiblemente del 4,4'-(3,3,5-trimetilciclohexan-1,1-diil)difenol, siendo la relación molar M2/M1 preferiblemente mayor que 0,3, en particular mayor que 0,4, por ejemplo mayor que 0,5. Se prefiere que el derivado de policarbonato presente un peso molecular medio (media ponderal) de al menos 10.000, preferiblemente de 20.000 a 300.000. El componente B puede ser básicamente en esencia orgánico u acuoso. En esencia acuoso significa en este caso que hasta 20% en peso del componente B) puede ser disolvente orgánico. En esencia orgánico significa que puede estar presente hasta 5% en peso de agua en el componente B). Preferiblemente, el componente B contiene o bien se compone de un hidrocarburo alifático, cicloalifático y/o aromático líquido, un éster orgánico líquido y/o una mezcla de este tipo de sustancias. Los disolventes orgánicos empleados son preferiblemente disolventes orgánicos exentos de halógeno. Entran en consideración, en particular, hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos tales como mesitileno, 1,2,4-trimetilbenceno, cumol y el disolvente nafta, tolueno, xileno; ésteres (orgánicos) tales como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de metoxipropilo, 3-etoxipropionato de etilo. Se prefieren mesitileno, 1,2,4-trimetilbenceno, cumol y el disolvente nafta, tolueno, xileno, éster metílico del ácido acético, éster etílico del ácido acético, acetato de metoxipropilo, 3-etoxipropionato de etilo. Muy particularmente preferidos son: mesitileno (1,3,5-trimetilbenceno), 1,2,4-trimetilbenceno, cumol (2-fenilpropano), disolvente nafta y 3-etoxipropionato de etilo. Una mezcla de disolventes adecuada comprende, por ejemplo, L1) 0 a 10% en peso, preferiblemente 1 a 5% en peso, en particular 2 a 3% en peso de mesitileno, L2) 10 a 50% en peso, preferiblemente 25 a 50% en peso, en particular 30 a 40% en peso de acetato de 1-metoxi-2-propanol, L3) 0 a 20% en peso, preferiblemente 1 a 20% en peso, en particular 7 a 15% en peso de 1,2,4-trimetilbenceno, L4) 10 a 50% en peso, preferiblemente 25 a 50% en peso, en particular 30 a 40% en peso de 3-etoxipropionato de etilo, L5) 0 a 10% en peso, preferiblemente 0,01 a 2% en peso, en particular 0,05 a 0,5% en peso de cumol y L6) 0 a 80% en peso, preferiblemente 1 a 40% en peso, en particular 15 a 25% en peso de disolvente nafta, proporcionando la suma de los componentes L1 a L6 siempre 100% en peso. El derivado de policarbonato presenta típicamente un peso molecular medio (media ponderal) de al menos 10.000,

preferiblemente de 20.000 a 300.000. El preparado puede contener, en detalle: A) 0,1 a 10% en peso, en particular 0,5 a 5% en peso de un aglutinante con un derivado de policarbonato a base de un dihidroxidifenilcicloalcano geminal disustituido, B) a 40 a 99,9% en peso, en particular 45 a 99,5% en peso de un disolvente o mezcla de disolventes orgánicos, C) 0,1 a 6% en peso, en particular 0,5 a 4% en peso de un colorante o mezcla de colorantes, D) 0,001 a 6% en peso, en particular 0,1 a 4% en peso de un material funcional o de una mezcla de materiales funcionales, E) 0,1 a 30% en peso, en particular 1 a 20% en peso de aditivos y/o coadyuvantes, o una mezcla de este tipo de sustancias. Como componente C), en la medida en que tenga que estar presente un colorante, entra en consideración básicamente cualquier colorante o mezcla de colorantes arbitrarios. Por colorantes se designan todas las sustancias que proporcionan un color. Esto significa que se puede tratar tanto de colorantes (una panorámica sobre colorantes la proporciona *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Edición Electrónica 2007, editorial Wiley, capítulo "Dyes, General Survey", al igual que también pigmentos (una panorámica sobre pigmentos orgánicos así como inorgánicos la proporciona *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Edición Electrónica 2007, editorial Wiley, Capítulo "Pigments, Organics" o bien "Pigments Inorganic"). Los colorantes deberían ser solubles o bien dispersables (de forma estable) o suspendibles en los disolventes del componente B. Además, es ventajoso que el colorante sea estable, en particular estable frente al color a temperaturas de 160°C y más durante un espacio de tiempo de más de 5 min. También es posible que el colorante sea sometido a una modificación del color predeterminada y reproducible bajo las condiciones de tratamiento y que sea elegido de manera correspondiente. Los pigmentos deben presentarse, junto a la estabilidad frente a la temperatura, en particular en una distribución por tamaño de partículas muy fina. En la práctica de la impresión por chorro de tinta esto significa que el tamaño de partículas no debería sobrepasar 1,0 µm, dado que, de lo contrario, las consecuencias son obstrucciones en el cabezal de la impresora. Por norma general, se han acreditado pigmentos de cuerpos sólidos a escala nanométrica, así como colorantes orgánicos solubles. Los colorantes pueden ser catiónicos, aniónicos o también neutros. Únicamente como ejemplos de colorantes utilizables en la impresión por chorro de tinta se pueden mencionar: negro brillante C.I. N° 28440, negro cromógeno C.I. N° 14645, negro profundo directo E C.I. N° 30235, sal de negro auténtico B C.I. N° 37245, sal de negro auténtico K C.I. N° 37190, negro Sudán HB C.I. N° 26150, negro nafteno C.I. N° 20470, negro Bayscript® líquido, C.I. negro básico 11, C.I. azul básico 154, Cartasol® turquesa K-ZL líquido, Cartasol® turquesa K-RL líquido (C.I. azul básico 140), azul Cartasol K5R líquido. Son adecuados, además, p. ej., los colorantes adquiribles en el comercio negro Hostafine® TS líquido (comercializado por Clariant GmbH Deutschland), negro Bayscript® líquido (mezcla C.I., comercializado por Bayer AG Deutschland), negro Cartasol® MG líquido (negro básico C.I. 11, marca registrada de Clariant GmbH Deutschland), Flexonylschwarz® PR 100 (E C.I. N° 30235, comercializado por Hoechst AG), Rodamina B, naranja Cartasol® K3 GL, amarillo Cartasol® K4 GL, Cartasol® K GL o rojo Cartasol® K-3B. Además, como colorantes solubles pueden encontrar utilización colorantes de antraquinona, azo, quinofalona, cumarina, metina, perinona y/o pirazol, p. ej., adquiribles bajo los nombres comerciales Macrolex®. Otros colorantes adecuados se describen en la cita bibliográfica *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Edición Electrónica 2007, editorial Wiley, Capítulo "Colorants Used in Ink Jet Inks". Colorantes bien solubles conducen a una integración óptima en la matriz o bien el aglutinante de la capa de impresión. Los colorantes pueden añadirse directamente como colorante o bien pigmento o en forma de pasta, una mezcla a base de colorante y pigmento junto con otro aglutinante. Este aglutinante adicional debería ser, sin embargo, químicamente compatible con los otros componentes del preparado. En la medida en que se emplee una pasta de este tipo como colorante, los datos cuantitativos del componente B se refieren al colorante sin los demás componentes de la pasta. Estos demás componentes de la pasta se han de sub-sumar entonces bajo el componente E. En el caso de utilizar los denominados pigmentos de color en la escala de colores ciano-magenta-amarillo y preferiblemente también negro (negro de carbono), son posibles imágenes de color de tonalidad completa. El componente D comprende sustancias que, con el empleo de medios auxiliares técnicos, se pueden observar directamente por parte del ojo humano o mediante el uso de detectores adecuados. En este caso se quiere dar a entender los materiales conocidos correspondientes por el experto en la materia (véase también van Renesse, *Optical document security*, 3ª ed., Artech House, 2005) que se emplean para la seguridad de documentos de valor y de seguridad. A ellos pertenecen sustancias luminiscentes (colorantes o pigmentos, orgánicos o inorgánicos) tales como, p. ej., fotoluminóforos, electroluminóforos, luminóforos anti-stokes, fluoróforos, pero también materiales magnetizables, abordables fotoacústicamente o piezoeléctricos. Además, pueden emplearse materiales Raman-activos o Raman-amplificadores, al igual que los denominados materiales de código de barras. También en este caso se consideran como criterios preferidos la solubilidad en el componente B o, en el caso de sistemas pigmentados, tamaños de partículas < 1 µm, así como la estabilidad frente a la temperatura para temperaturas > 160°C en el sentido de las realizaciones para el componente C. Materiales funcionales pueden añadirse directamente o través de una pasta, es decir, una mezcla con otro aglutinante, el cual forma entonces un constituyente del componente E, o del aglutinante empleado del componente A. El componente E comprende, en el caso de tintas para la impresión por chorro de tinta, sustancias previstas habitualmente tales como agentes antiespumantes, agentes de ajuste, agentes humectantes, agentes tensioactivos, fluidizantes, secantes, catalizadores, (foto)estabilizadores, agentes conservantes, biocidas, tensioactivos, polímeros orgánicos para el ajuste de la viscosidad, sistemas tampón, etc. Como agentes de ajuste entran en consideración sales de ajuste correspondientes. Un ejemplo de ello es lactato de sodio. Como biocidas entran en consideración todos los agentes conservantes usuales en el comercio que se utilizan para tintas. Ejemplos de ellos son Proxel® GXL y Parmetol® A26. Como tensioactivos entran en consideración todos los tensioactivos usuales en el comercio que se utilizan para tintas. Se prefieren tensioactivos anfóteros o no iónicos. Naturalmente, sin embargo, también es posible el empleo

de tensioactivos aniónicos o catiónicos especiales que no modifican las propiedades del colorante. Ejemplos de tensioactivos adecuados son betainas, dioles etoxilados, etc. Ejemplos son las series de producto Surfynol® y Tergitol®. La cantidad de tensioactivo se elige, por ejemplo, con la condición de que la tensión superficial de la tinta se encuentre en el intervalo de 10 a 60 mN/m, preferiblemente de 20 a 45 mN/m, medida a 25°C. Puede estar previsto un sistema tampón que estabilice el valor del pH en el intervalo de 2,5 a 8,5, en particular en el intervalo de 5 a 8. Sistemas tampón adecuados son acetato de litio, tampón borato, trietanolamina o ácido acético/acetato de sodio. Un sistema tampón entra en consideración, en particular, en el caso de un componente B esencialmente acuoso. Para el ajuste de la viscosidad de la tinta pueden estar previstos polímeros (eventualmente solubles en agua). En este caso, entran en consideración todos los polímeros adecuados para formulaciones de tinta habituales. Ejemplos son almidón soluble en agua, en particular con un peso molecular medio de 3.000 a 7.000, polivinilpirrolidona, en particular con un peso molecular medio de 25.000 a 250.000, poli(alcohol vinílico), en particular con un peso molecular medio de 10.000 a 20.000, goma xantano, carboxi-metilcelulosa, copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno, en particular con un peso molecular medio de 1.000 a 8.000. Un ejemplo del copolímero de bloques mencionado en último lugar es la serie de productos Pluronic®. La proporción de biocida, referido a la cantidad total de tinta, puede encontrarse en el intervalo de 0 a 0,5% en peso, preferiblemente de 0,1 a 0,3% en peso. La proporción de tensioactivo, referido a la cantidad total de tinta, puede encontrarse en el intervalo de 0 a 0,2% en peso. La proporción de agentes de ajuste puede ascender, referido a la cantidad total de tinta, a 0 hasta 1% en peso, preferiblemente a 0,1 hasta 0,5% en peso. A los coadyuvantes pertenecen también demás componentes tales como, por ejemplo, ácido acético, ácido fórmico o N-metil-pirrolidona, o demás polímeros a base de la disolución o pasta de colorante empleada. En relación con las sustancias que son adecuadas como componente E se remite de manera complementaria, por ejemplo, a *Ullmann's Encyclopedia of Chemical Industry*, Edición Electrónica 2007, editorial Wiley, Capítulo "Paints and Coatings", Sección "Paint Additives".

En el caso del componente sensible al láser puede tratarse básicamente de un polímero que se puede pirolizar localmente por se mediante radiación láser y, de esta forma, se puede colorear de negro. La capa polimérica correspondiente puede consistir también en un polímero de este tipo. Polímeros adecuados se explican en lo que sigue en relación con pigmentos sensibles al láser. En el caso del componente sensible al láser se puede tratar, sin embargo, también de un pigmento sensible al láser que se añade por mezcla al material polimérico de la capa polimérica correspondiente y se reparte en ella. Como pigmentos sensibles al láser se pueden emplear todos los pigmentos conocidos en el sector tecnológico de los productos de seguridad y/o de valor. Pueden estar formados, por ejemplo, por polímeros orgánicos que presentan una elevada absorción de la radiación láser, por ejemplo PET, ABS, poliestireno, PPO, poli(sulfuro de fenileno), polifenilsulfona, poliididasulfona. Sin embargo, también se puede tratar, por ejemplo, de LCPs. Particularmente adecuados son materiales termoplásticos micromolidos con un intervalo de fusión muy elevado de más de 300°C. El tamaño de partículas se encuentra típicamente en el intervalo de 0,01 a 100 µm, en particular de 0,1 a 50 µm, preferiblemente de 1 a 20 µm. Las partículas poliméricas pueden contener, además, cargas o pigmentos fotosensibles, por ejemplo en una cantidad de 0,1 a 90% en peso, referida al pigmento sensible al láser. En este caso, se puede tratar también de pigmentos eléctricamente conductores y/o pigmentos efectores y/o colorantes tal como se describen precedentemente. Sin embargo, también se puede tratar de óxidos, hidróxidos, sulfuros, sulfatos o fosfatos de metales tales como, por ejemplo, Cu, Bi, Sn, Zn, Ag, Sb, Mn, Fe, Ni o Cr. En particular, se puede emplear hidróxido-fosfato de Cu(II) de carácter básico. Se ha de mencionar especialmente un producto que se forma por calentamiento de ortofosfato de Cu(II) azul ($\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) hasta 100 a 200°C y presenta una fórmula empírica $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Otros fosfatos de cobre adecuados son: $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $4\text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ y $4\text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$.

La radiación láser adecuada para generar la segunda información personalizada presenta una longitud de onda en el intervalo de 150 nm a 10600 nm, en particular de 150 nm a 1100 nm. Se pueden emplear, por ejemplo, láser de CO_2 (10600 nm), láser de Nd:YAG (1064 nm o bien 532 nm) y láser UV pulsado (láser excímero). La densidad de energía se encuentra, por lo general, en el intervalo de 0,3 mJ/cm² a 50 mJ/cm², en particular en el intervalo de 0,3 mJ/cm² a 10 mJ/cm².

Sobre la asociación parcial de capas poliméricas o integradas en ella pueden estar dispuestas otras capas de impresión que son conocidas del sector de los documentos de seguridad y/o de valor. Éstas pueden estar aplicadas sobre una cara o sobre las dos caras de la asociación parcial de capas poliméricas antes de la laminación térmica. En este caso, una capa de impresión adicional de este tipo puede también estar aplicada sobre la capa de impresión por chorro de tinta de color, a saber también directamente por encima o por debajo de la capa de impresión por chorro de tinta y/o sobre la cara de la asociación parcial de capas poliméricas enfrentada a la capa de impresión por chorro de tinta. Capas de impresión de este tipo pueden contener también sustancias funcionales tal como se explica precedentemente con respecto al componente D).

Un documento de seguridad y/o de valor de acuerdo con la invención puede contener, adicionalmente, una capa o varias capas a base de papel, teslin y otros materiales compuestos. Esta o estas capas pueden estar integradas en la asociación parcial de capas poliméricas o pueden estar unidas de forma apilada con ella.

Como documentos de seguridad y/o de valor se pueden mencionar, a modo de ejemplo: documentos personales, pasaportes, tarjetas ID, documentos de control de acceso, Visa, billetes, carnés de conducir, papeles del vehículo, papeles de valor personalizados, tarjetas de crédito y tarjetas chip personalizadas. Documentos de seguridad y/o de valor de este tipo presentan típicamente al menos un sustrato, una capa de impresión y, opcionalmente, una capa de cubrición transparente. El sustrato y la capa de cubrición pueden consistir, por su parte, en una pluralidad de capas. Un sustrato es una estructura de soporte sobre la que se aplica la capa de impresión con informaciones, imágenes, diseños y similares. Como materiales para un sustrato entran en consideración todos los materiales habituales en el sector a base de papel y/o polímeros (orgánicos). Un documento de seguridad y/o de valor de este tipo comprende, dentro de toda la asociación de capas, una asociación de capas poliméricas de acuerdo con la invención a base de una asociación parcial de capas poliméricas y una capa de cubrición polimérica. Junto a la asociación de capas poliméricas contenida de acuerdo con la invención puede estar prevista, además, al menos una capa de impresión (adicional) que puede estar aplicada sobre una superficie exterior de la asociación de capas poliméricas o sobre una capa adicional unida con la asociación de capas poliméricas.

En lo que sigue se explica con mayor detalle la invención con ayuda únicamente de ejemplos representados en formas de realización. Muestran:

Fig. 1: transcurso del proceso de una primera variante del procedimiento de acuerdo con la invención,

Fig. 2: transcurso del proceso de una segunda variante del procedimiento de acuerdo con la invención,

Fig. 3: estructura de capas de una asociación parcial de capas poliméricas o bien pieza elemental en bruto del documento, y

Fig. 4: estructura de un documento de seguridad y/o de valor acabado.

Fig. 5: transcurso del proceso de una tercera variante del procedimiento de acuerdo con la invención

Ejemplo 1: Proceso de preparación de referencia

En la Figura 1 se reconoce que en la etapa a) se emplea una pieza elemental en bruto de un documento 1, por ejemplo tal como se representa en la Figura 3. La pieza elemental en bruto del documento 1 presenta en el Ejemplo una capa polimérica 2 de un espesor de 300 μm con un chip 3 así como una antena 4. Por ambas caras de la capa polimérica 2 están dispuestas capas poliméricas 5, 6 opacas de un espesor de 100 μm que, opcionalmente, pueden estar impresas en cada caso independientemente una de otra por una cara o por las dos caras. En ambas caras de las capas poliméricas 5, 6 están dispuestas capas poliméricas 7, 8 transparentes, que presentan un espesor de 100 μm . La capa polimérica 8 puede estar impresa sobre una cara o sobre las dos caras. A la capa polimérica 8 se une una capa polimérica 9 de 50 μm de espesor y transparente.

De nuevo, observando la representación de la Figura 1, se reconoce que la pieza elemental en bruto del documento en la etapa b) es provista en una cara de una capa de impresión por chorro de tinta 10, representando la capa de impresión por chorro de tinta 10 informaciones personalizadas, por ejemplo como una foto de pasaporte. En este caso, se pueden imprimir todos los colores (por ejemplo con los colores base ciano, magenta y amarillo) así como negro. Opcionalmente, a la etapa c) se une un secado y/o un examen óptico de la capa de impresión por chorro de tinta 10. La verificación óptica sirve, particularmente, para identificar defectos en la capa de impresión por chorro de tinta, por ejemplo por parte de boquillas obturadas, para definir como no válido el documento de seguridad y/o de valor y para iniciar de nuevo una personalización con las informaciones correspondientes. Es conveniente en el caso de la detección de defectos que antes de la estampación ulterior de piezas elementales en bruto del documento 1 se lleve a cabo un ciclo de limpieza o un intercambio del cabezal de impresión con el fin de la limpieza o renovación. En la etapa d) se aplica una capa de cubrición polimérica 11 sobre la cara de la pieza elemental en bruto del documento 1 con capa de impresión por chorro de tinta y se lamina térmicamente con la pieza elemental en bruto del documento 1. El material polimérico de la capa de cubrición polimérica 11 es compatible con el material polimérico en la zona de la superficie de la pieza elemental en bruto del documento 1, eventualmente es incluso igual a éste, de modo que durante la laminación se forma un bloque monolítico a base de pieza elemental en bruto del documento 1 y capa de cubrición polimérica 11. En la etapa e) tiene lugar entonces la incorporación de otras informaciones personalizadas, por ejemplo nombre, dirección, lugar de nacimiento, fecha de nacimiento, número de documento, etc., mediante grabado láser. A ellas pueden pertenecer también efectos de inversión. En la etapa f) opcional puede tener lugar un control óptico del grabado láser. En la etapa g) opcional tiene lugar entonces el almacenamiento de datos personalizados en el chip 3. En la etapa h) opcional tiene lugar un examen electrónico de los datos personalizados en el chip 3 y, eventualmente, un examen de los datos almacenados en concordancia con las informaciones personalizadas de la capa de impresión por chorro de tinta 10 y/o el grabado láser. Finalmente se obtiene un documento de seguridad y/o de valor tal como se representa en la Figura 4. Se reconoce una asociación

(separada en la representación) a base de una pieza elemental en bruto del documento 1, capa de impresión por chorro de tinta 10 y capa de cubrición polimérica 11.

5 Cuando en el caso de la pieza elemental en bruto del documento 1 se trate de una página de datos para un documento de seguridad y/o de valor de múltiples páginas tal como, por ejemplo, un pasaporte, entonces antes de la etapa a) tiene lugar un hojeario del documento de seguridad y/o de valor, de modo que la hoja sobre la que se ha de aplicar la capa de impresión por chorro de tinta queda abierta. Después se realizan las etapas tal como se representan. A continuación, opcionalmente, se puede continuar hojeario con el fin de llevar a cabo una personalización de hojas adicionales del documento de seguridad y/o de valor. Además de ello, en todas las páginas del pasaporte se puede incorporar opcionalmente un número de serie, por ejemplo mediante perforación por láser.

10 Ejemplo 2: Proceso de preparación de acuerdo con la invención

En la Figura 2 se representa un proceso de preparación de acuerdo con la invención. Éste se diferencia esencialmente en que en la etapa b) se imprime una capa de impresión por chorro de tinta sin negro. Para ello, en el marco de la etapa e) tiene lugar un grabado por láser (también) debido a que en la imagen creada en la etapa b) se añaden los elementos de imagen negros omitidos. Con ello resulta una imagen cuyos componentes de color por una parte, y cuyos componentes negros, por otra, están dispuestos en diferentes capas, con lo cual se obtiene una seguridad incrementada frente a manipulaciones. La estructura restante corresponde a las representaciones de las Figuras 3 y 4.

Ejemplo 3: Proceso de preparación de acuerdo con la invención

20 En la Figura 5 se representa otro proceso de preparación de acuerdo con la invención. Éste se diferencia esencialmente en que en la etapa e) la personalización por láser se lleva a cabo además antes de la etapa b) de personalización por chorro de tinta. En este caso, la personalización por láser puede contener de nuevo componentes negros de la imagen por chorro de tinta de color, así como marcas de posición adecuadas. Esta variante tiene la ventaja de que mediante la tecnología de chorro de tinta capas adaptable puede tener lugar una orientación posicionalmente exacta de la capa de chorro de tinta con respecto al grabado láser, en particular
25 mediante el uso de un registro local en el cabezal del chorro de tinta. La estructura restante corresponde a las representaciones de las Figuras 3 y 4.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un documento de seguridad y/o de valor que contiene una asociación de capas poliméricas o que se compone de ellas, en donde la asociación de capas poliméricas está formada por una asociación parcial de capas poliméricas y una capa de cubrición polimérica, y en donde la asociación parcial de capas poliméricas y/o la capa de cubrición polimérica contiene un componente sensible al láser, con las siguientes etapas de procedimiento:
 - A) sobre la asociación parcial de capas poliméricas se aplica una primera información personalizada por medio de un proceso de impresión por chorro de tinta en forma de una capa de impresión por chorro de tinta de color,
 - B) sobre la capa de impresión por chorro de tinta se aplica la capa de cubrición polimérica y se reúne con la asociación parcial de capas poliméricas mediante laminación térmica y
 - C1) mediante grabado láser se incorpora una segunda información personalizada en la asociación de capas poliméricas obtenida en la etapa B) del documento de seguridad y/o de valor, o
 - C2) mediante grabado láser se incorpora en la asociación parcial de capas poliméricas una segunda información personalizada antes de una de las etapas A) y/o B),
- caracterizado por que la primera información personalizada es la parte de color de una información de imagen completa personalizada, y por que la segunda información personalizada es la parte de negro de la información de imagen completa personalizada.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la capa de cubrición polimérica está formada por un polímero con una temperatura de transición vítrea antes de la laminación de menos de 140°C.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que la asociación parcial de capas poliméricas y la capa de cubrición polimérica están formadas por polímeros iguales o diferentes, conteniendo al menos el polímero básico de la capa de cubrición polimérica, preferiblemente también el polímero básico de la asociación parcial de capas poliméricas, grupos reactivos iguales entre sí o diferentes, en donde en el caso de una temperatura de laminación inferior a 200°C, grupos reactivos de la capa de cubrición polimérica reaccionan entre sí y/o con grupos reactivos de la asociación parcial de capas poliméricas y pasan a formar entre sí una unión covalente.
4. Procedimiento según la reivindicación 2 ó 3, en el que la temperatura de transición vítrea de la capa de cubrición polimérica antes de la laminación térmica es menor que 120°C y siendo la temperatura de transición vítrea de la capa de cubrición polimérica, después de la laminación térmica por reacción de grupos reactivos del polímero básico de la capa de cubrición polimérica entre sí, al menos 5°C, preferiblemente al menos 20°C superior a la temperatura de transición vítrea antes de la laminación térmica.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los polímeros de la asociación parcial polimérica y de la capa de cubrición polimérica son iguales o diferentes e, independientemente entre sí, se forman a partir de un polímero básico que se elige del grupo consistente en "PC, PET, PMMA, TPU, PE, PP, PI y copolímeros de este tipo de polímeros".
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 3 a 5, en el que los grupos reactivos se eligen del grupo consistente en "-CN, -OCN, -NCO, -NC, -SH, -S_x, -Tos, -SCN, -NCS, -H, epoxi (-CHOCH₂), -NH₂, -NN⁺, -NN-R, -OH, -COOH, -CHO, -COOR, -Hal (-F, -Cl -Br, -I), -Me-Hal, -Si(OR)₃, -SiHal₃, -CH=CH₂ y -COR", en donde R puede ser un grupo reactivo o no reactivo arbitrario, por ejemplo -H, -Hal, alquilo C₁-C₂₀, arilo C₃-C₂₀, aralquilo C₄-C₂₀, en cada caso ramificado o lineal, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido, o correspondientes heterociclos con uno o varios heteroátomos N, O o S iguales o diferentes".
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la asociación parcial de capas poliméricas contiene una conexión electrónica, en particular un circuito electrónico, y almacenándose en el circuito electrónico una tercera información personalizada, antes, en particular inmediatamente antes, al mismo tiempo o después de la etapa C).
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la capa de cubrición polimérica presenta el componente sensible al láser.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que antes o después de la etapa B) o C), en particular inmediatamente antes o después de la etapa B) se lleva a cabo un examen óptico de la capa de impresión por chorro de tinta de color y/o un examen electrónico de la conexión electrónica, en particular del circuito.
- 5 10. Documento de seguridad y/o de valor que contiene una asociación parcial de capas poliméricas y una capa de cubrición polimérica, o que se compone de ellas, estando dispuesta entre la asociación parcial de capas poliméricas y la capa de cubrición polimérica una capa de impresión por chorro de tinta de color producida mediante impresión por chorro de tinta, con una primera información personalizada configurada como la parte de color de una información de imagen completa personalizada, y estando dispuesta en la asociación parcial de capas poliméricas y/o la capa de cubrición polimérica, que contiene un componente sensible al láser, una segunda información personalizada producida mediante grabado láser y configurada como parte negra de la información de imagen completa personalizada.
- 10 11. Documento de seguridad y/o de valor según la reivindicación 10, en donde la asociación parcial de capas poliméricas contiene una conexión electrónica en la que está almacenada una tercera información personalizada.
- 15 12. Documento de seguridad y/o de valor según la reivindicación 10 u 11, en donde la primera información personalizada es una representación de imagen, en particular una fotografía de pasaporte de una persona.
13. Documento de seguridad y/o de valor según la reivindicación 10, en donde la información de imagen completa personalizada es una representación de imagen, en particular una fotografía de pasaporte de una persona.
14. Documento de seguridad y/o de valor según una de las reivindicaciones 10 a 13, en donde la segunda información personalizada contiene una secuencia de símbolos personalizada.
- 20 15. Documento de seguridad y/o de valor según una de las reivindicaciones 10 a 14, que contiene adicionalmente una capa o varias capas a base de papel, teslin y otros materiales compuestos.

FIG.1

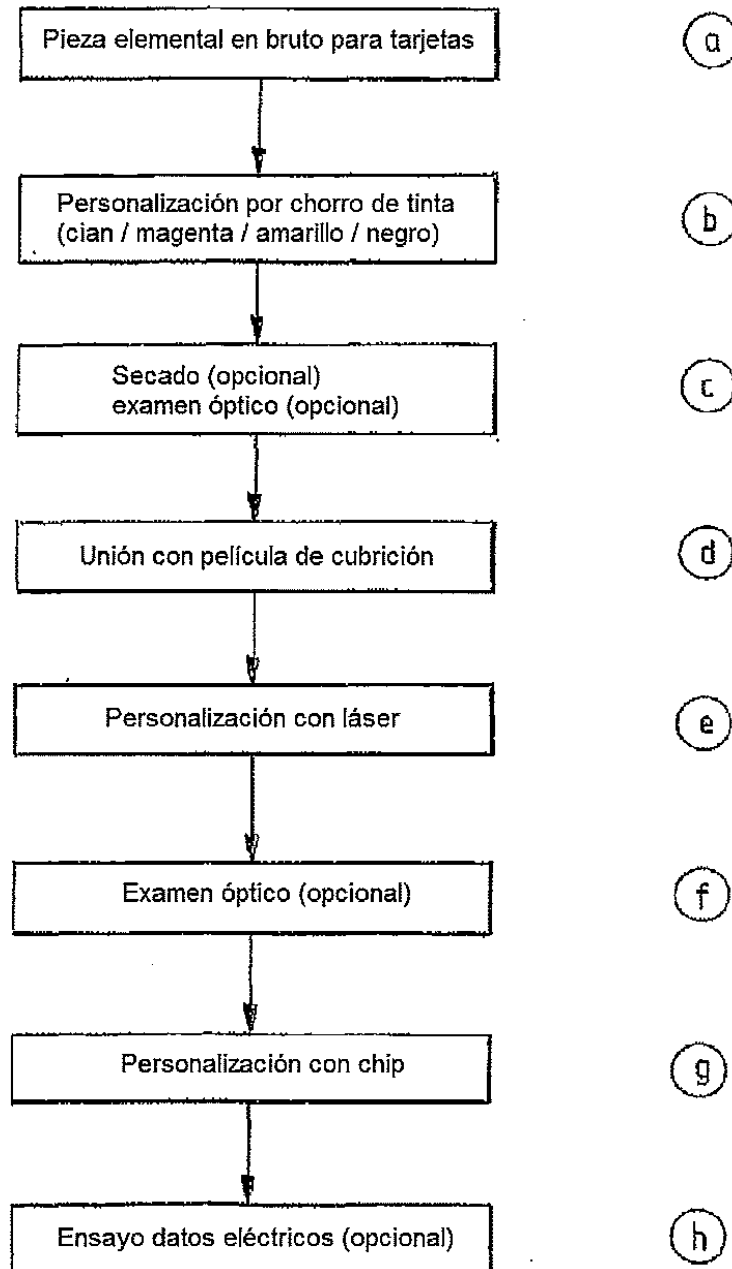


FIG.2

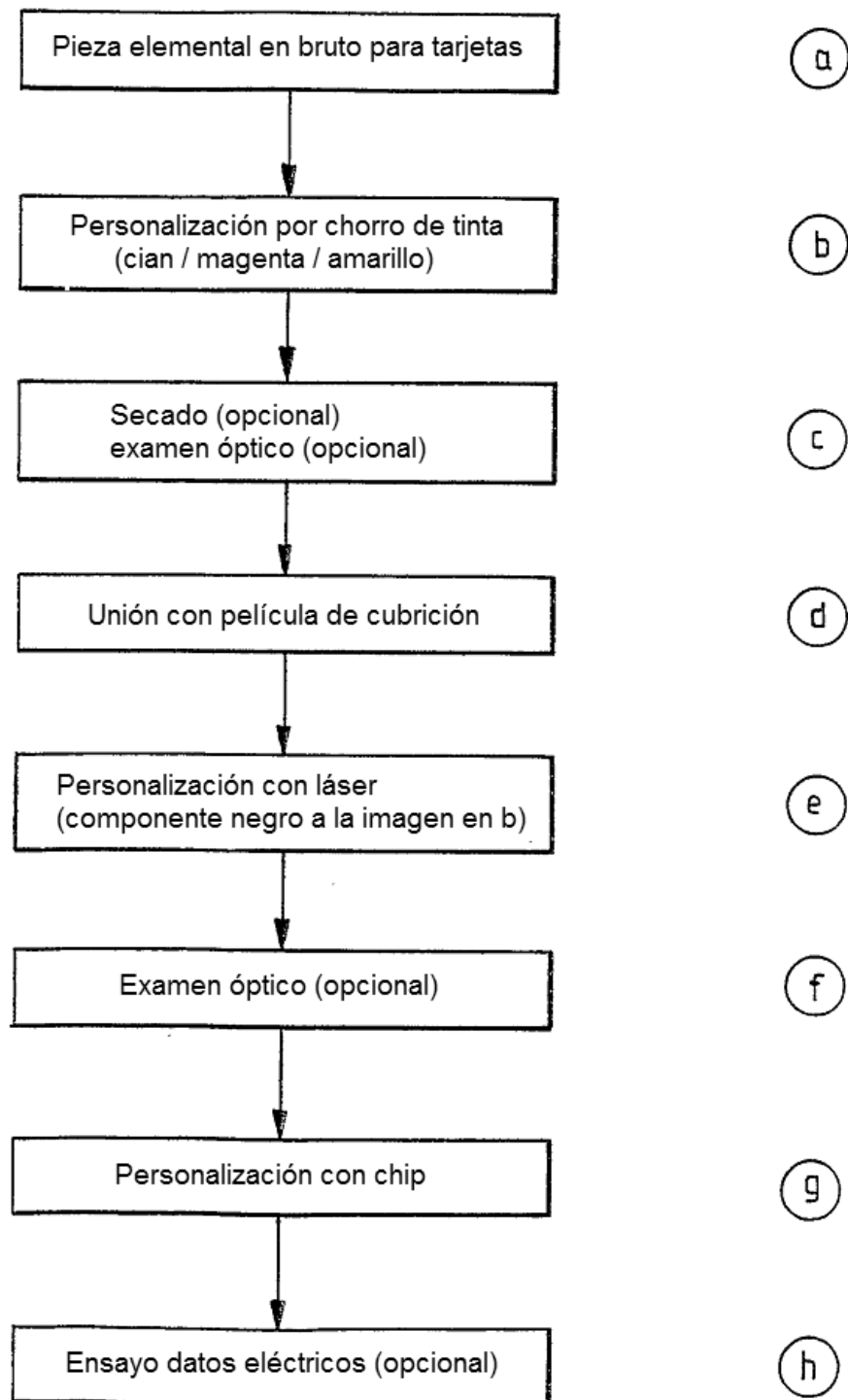


FIG.3

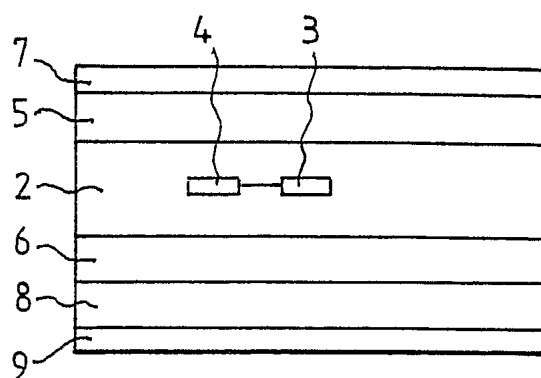


FIG.4

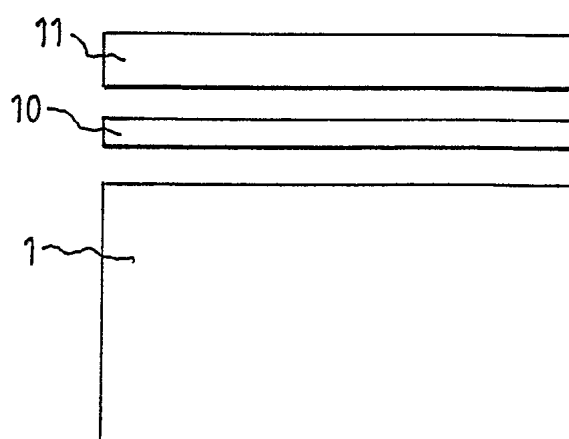


FIG.5

