

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 706 422**

51 Int. Cl.:

B41M 5/34 (2006.01)
B41M 3/14 (2006.01)
C09B 23/01 (2006.01)
B41M 5/30 (2006.01)
C09B 23/08 (2006.01)
B41M 5/26 (2006.01)
B42D 25/00 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.04.2014** **E 14166498 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2018** **EP 2940082**

54 Título: **Tintes absorbedores de rayos infrarrojos y artículos marcables por láser que contienen estos tintes absorbedores de rayos infrarrojos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.03.2019

73 Titular/es:

AGFA-GEVAERT (100.0%)
Septestraat 27
2640 Mortsel, BE

72 Inventor/es:

STEENACKERS, MARIN

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

ES 2 706 422 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).

DESCRIPCION

Tintes absorbedores de rayos infrarrojos y artículos marcables por láser que contienen estos tintes absorbedores de rayos infrarrojos.

5

Campo de la invención

La presente invención hace referencia a tintes absorbedores de rayos infrarrojos, a artículos, en particular documentos de seguridad, que comprenden tales tintes absorbedores de rayos infrarrojos y al marcado por láser de artículos que contienen estos tintes absorbedores de rayos infrarrojos.

10

Antecedentes de la invención

Las tarjetas de seguridad son ampliamente utilizadas en distintas aplicaciones, por ejemplo, con fines de identificación (carnés de identidad) o para realizar transferencias financieras (tarjetas de crédito). Tales tarjetas suelen estar formadas por una estructura laminada que consta de varios laminados y capas de papel o plástico, algunos de los cuales pueden llevar información alfanumérica y una fotografía del titular de la tarjeta. Las denominadas "tarjetas inteligentes" también pueden almacenar información digital al incorporarse un chip electrónico en el cuerpo de la tarjeta. Un objetivo fundamental de estas tarjetas de seguridad es que no puedan modificarse o reproducirse con facilidad de tal manera que la modificación o reproducción resulte difícil de distinguir del original.

15

20

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

25

Es comúnmente conocido en el campo de documentos de seguridad marcables por láser utilizar soportes poliméricos marcables por láser. El marcado por láser produce un cambio de color de blanco a negro en un soporte marcable por láser a través de la carbonización del polímero, generalmente policarbonato, como se divulga en, por ejemplo, el documento EP-A 2181858 (AGFA GEVAERT).

30

En los últimos años hay un interés creciente en el uso de capas marcables por láser. La ventaja del uso de una capa marcable por láser aplicado sobre un soporte en vez de un soporte marcable por láser estriba en que se puede utilizar un soporte que tiene mejores propiedades físicas con respecto a las de los soportes marcables por láser, tales como, por ejemplo, una mayor flexibilidad con respecto a un soporte de policarbonato, tal y como se divulga en, por ejemplo, el documento EP-A 2567825 (AGFA GEVAERT).

35

También hay un interés creciente en utilizar el marcado por láser para producir imágenes de color en un documento de seguridad. Por lo tanto, se utilizan capas marcables por láser que se componen de compuestos formadores de color (también denominadas "tintes leuco") que pueden tornarse de esencialmente incoloros o pálidos en colorados cuando se exponen a, por ejemplo, calor. Típicamente, tal capa marcable por láser contiene también un tinte absorbedor de rayos infrarrojos que absorbe la radiación IR y la convierte en calor.

40

Es posible producir imágenes multicolor utilizando, por ejemplo, tres diferentes capas marcables por láser en un solo artículo, comprendiendo cada capa marcable por láser un tinte leuco que genera un color diferente y un tinte absorbedor de rayos infrarrojos que tiene un máximo de absorción de radiación IR diferente de manera que cada capa marcable por láser pueda exponerse separadamente. En el documento US 4720449 (POLAROID) se sugieren tintes absorbedores de rayos infrarrojos que absorben la radiación a 760 nm, 820 nm y 1100 nm, y también se sugiere utilizar tintes de cianina, merocianina o tiopirililo que son sustancialmente no absorbedores en la región visible del espectro electromagnético y, en consecuencia, no añaden una cantidad de color sustancial a las áreas D_{min} , es decir, las áreas de luces de una imagen. Sin embargo, no se dan ejemplos de tintes absorbedores de rayos infrarrojos que absorben a 1100 nm.

45

50

Durante la producción de imágenes multicolor con láseres infrarrojos puede ocurrir la denominada contaminación de color o el velado de color cuando los espectros de absorción infrarroja se solapan demasiado. Una reducción del solapamiento permite obtener un mayor gamut de color. En el documento US 4720449 (POLAROID) ya se ha divulgado que los tintes absorbedores de rayos infrarrojos deberían tener máximos de absorción que están espaciados de al menos alrededor de 60 nm. A fin de obtener un amplio gamut de color sería deseable poder contar con intervalos superiores a 60 nm entre los máximos de absorción de los tintes absorbedores de rayos infrarrojos. Sin embargo, hay dos problemas que limitan las opciones para lograr este objetivo.

55

60

Un primer problema estriba en que los tintes por debajo de 830 nm tienden a absorber también la luz en el espectro visible de 400 a 700 nm, lo que resulta en una tarjeta ID que presenta una coloración de fondo irritante.

65

Un segundo problema estriba en que, aunque láseres por encima de 1100 nm están disponibles, no están ampliamente disponibles tintes absorbedores de rayos infrarrojos que tienen un máximo de absorción por encima de

1100 nm y que presentan una absorción mínima en el espectro visible o que no absorben en el espectro visible. En el documento EP 2 722 367 (presentado el 11-10-2012) se divulgan tintes absorbedores de rayos infrarrojos que tienen un máximo de absorción por encima de 1100 nm. Algunos tintes absorbedores de rayos infrarrojos divulgados tienen un máximo de absorción por encima de 1150 nm.

5 Todavía hay necesidad de tintes absorbedores de rayos infrarrojos que tienen una absorción mínima en el espectro visible por encima de 1100 nm de manera que los picos de absorción infrarroja de las diferentes capas sensibles a los rayos infrarrojos se puedan separar bastante bien a fin de realizar un artículo marcable por láser multicolor que tiene un amplio gamut de colores y una coloración de fondo mínima.

10 **Resumen de la invención**

Es un objeto de la presente invención proporcionar un tinte absorbedor de rayos infrarrojos que tiene una absorción mínima en el espectro visible y una absorción máxima por encima de 1130 nm. Este objeto se realiza mediante el tinte absorbedor de rayos infrarrojos tal y como se define en la reivindicación 1.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un elemento formador de imagen, en particular un precursor de documento de seguridad, que comprende un tinte absorbedor de rayos infrarrojos tal y como se define en la reivindicación 11.

20 Otras ventajas y realizaciones de la presente invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción.

25 **Breve descripción de los dibujos**

En los dibujos Figura 1 y Figura 2, se utiliza la siguiente numeración:

- 11, 21 = soporte polimérico transparente, por ejemplo, PET-C,
- 12, 22 = capa formadora de color,
- 23 = soporte de núcleo opaco blanco, por ejemplo, PETG blanco

En la Figura 1 se muestra una sección transversal de una realización de un artículo marcable por láser color según la presente invención.

35 En la Figura 2 se muestra una sección transversal de una realización un artículo marcable por láser color según la presente invención.

Descripción detallada de la invención

40 Los términos “soporte polimérico” y “lámina”, tal y como se utiliza en este documento, hacen referencia a una lámina autoportante basada en un polímero que puede combinarse con una o más capas de adhesión, por ejemplo, capas adhesivas. Los soportes y las láminas se fabrican generalmente por extrusión.

45 El término “capa”, tal y como se utiliza en este documento, hace referencia a una capa que no se considera autoportante y se produce al aplicarla sobre un soporte (polimérico) o una lámina (polimérica).

El término “tinte leuco”, tal y como se utiliza en este documento, hace referencia a compuestos que pueden tornarse de esencialmente incoloros en colorados cuando se calientan.

50 “PET” es una abreviatura de tereftalato de polietileno.

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

55 “PET-C” es una abreviatura de PET cristalino, es decir, tereftalato de polietileno biaxialmente estirado. El soporte de tereftalato de polietileno de este tipo tiene excelentes características de estabilidad dimensional.

60 Las definiciones de “medida de seguridad” corresponden a la definición normal recogida en el “Glosario de seguridad de los documentos - medidas de seguridad y otros términos técnicos conexos”, tal y como fue publicado por el Consilium del Consejo de la Unión Europea el 25 de agosto de 2008 (Versión: v.10329.02.b.en) en su sitio web: <http://www.consilium.europa.eu/prado/EN/glossaryPopup.html>.

65 El término “alquilo” hace referencia a todas las variantes posibles de cada número de átomos de carbono en el grupo alquilo, es decir un grupo metilo y un grupo etilo, es decir, de tres átomos de carbono: n-propilo e isopropilo, de

cuatro átomos de carbono: n-butilo, isobutilo y terc-butilo, de cinco átomos de carbono: n-pentilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo y 2-metilbutilo, etc.

5 El término "alcoxi" hace referencia a todas las variantes posibles de cada número de átomos de carbono en el grupo alquilo, es decir metoxi, etoxi, de tres átomos de carbono: n-propoxi y isopropoxi, de cuatro átomos de carbono: n-butoxi, isobutoxi y terc-butoxi etc.

El término "ariloxi" hace referencia a "Ar-O-", en el que Ar representa un grupo arilo sustituido o no sustituido.

10 Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquilo C₁ a C₆.

15 Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alqueno sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alqueno C₂ a C₆.

15 Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquino sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquino C₂ a C₆.

20 Salvo que se especifique lo contrario, un grupo aralquilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo fenilo o naftilo que incluye uno, dos o más grupos alquilo C₁ a C₆.

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquilo C₁ a C₆ que incluye un grupo arilo, preferiblemente un grupo fenilo o naftilo.

25 Salvo que se especifique lo contrario, un grupo arilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo fenilo o naftilo sustituido o no sustituido.

Un grupo cíclico comprende al menos una estructura cíclica (anillo) y puede ser un grupo monocíclico o policíclico, es decir que uno o más anillos pueden ser fusionados.

30 Un grupo heterocíclico es un grupo cíclico que comprende átomos de al menos dos elementos diferentes como miembros de su(s) anillo(s). Las contrapartidas de grupos heterocíclicos son grupos monocíclicos cuyas estructuras cíclicas están compuestas únicamente de carbono. Salvo que se especifique lo contrario, un grupo heterocíclico sustituido o no sustituido es preferiblemente un anillo pentagonal o hexagonal sustituido por uno, dos, tres o cuatro heteroátomos que se seleccionan preferiblemente entre átomos de oxígeno, átomos de nitrógeno, átomos de azufre, átomos de selenio o combinaciones de los mismos.

Un grupo alicíclico es un grupo homocíclico no aromático cuyos átomos del anillo están compuestos de carbono.

40 El término "grupo heteroarilo" hace referencia a un anillo monocíclico o policíclico que comprende átomos de carbono y uno o más heteroátomos en la estructura cíclica, preferiblemente 1 a 4 heteroátomos, que se seleccionan independientemente de átomos de nitrógeno, átomos de oxígeno, átomos de selenio y átomos de azufre. Entre los ejemplos preferidos de grupos heteroarilo se incluyen, sin limitación, piridinilo, piridazinilo, pirimidyl, pirazilo triazinilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, (1,2,3,-) y (1,2,4)-triazolilo, pirazinilo, pirimidinilo, tetrazolilo, furilo, tienilo, isoxazolilo, tiazolilo, isoxazolilo y oxazolilo. Un grupo heteroarilo puede ser sustituido o no sustituido por uno, dos o más sustituyentes adecuados. Preferiblemente, un grupo heteroarilo es un anillo monocíclico, comprendiendo el anillo 1 a 5 átomos de carbono y 1 a 4 heteroátomos.

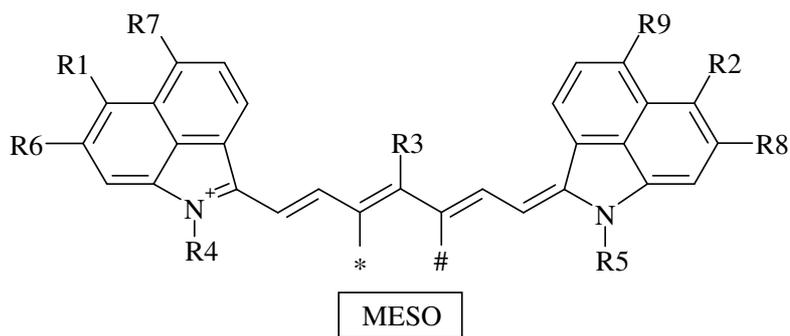
50 El término "sustituido", en p.ej. un grupo alquilo sustituido, significa que el grupo alquilo puede ser sustituido por otros átomos que los que suelen estar presentes en tal grupo, es decir carbono y hidrógeno. Por ejemplo, un grupo alquilo sustituido puede incluir un átomo de halógeno o un grupo tiol. Un grupo alquilo no sustituido contiene sólo átomos de carbono y átomos de hidrógeno.

55 Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquilo sustituido, un grupo alqueno sustituido, un grupo alquino sustituido, un grupo aralquilo sustituido, un grupo alcarilo sustituido, un grupo arilo sustituido, un grupo heteroarilo sustituido y un grupo heterocíclico sustituido están preferiblemente sustituidos por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consta de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, 1-isobutilo, 2-isobutilo y terc.-butil, ácido, éster, amida, éter, tioéter, cetona, aldehído, sulfóxido, sulfona, éster de sulfonato, sulfonamida, -Cl, -Br, -I, -OH, -SH, -CN, COOH y -NO₂.

60

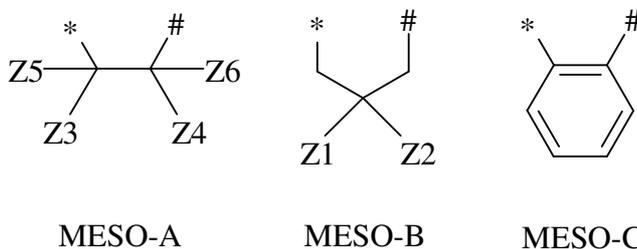
Tinte absorbedor de rayos infrarrojos

El tinte absorbedor de rayos infrarrojos según la presente invención tiene una estructura química según la Fórmula I



Fórmula I

5 en la que MESO se selecciona del grupo que consta de MESO-A, MESO-B y MESO-C,



MESO-A

MESO-B

MESO-C

10 en los que # y * indican los puntos de enlace de MESO-A, MESO-B y MESO-C en la Fórmula I,
 R1 y R2 representan cada uno independientemente un sustituyente que tiene una constante de Hammett para
 sustituyentes para (σ_p) de menos de 0,25, con la condición de que R1 y R2 no sean átomos de hidrógeno,
 R3 representa un sustituyente con σ_p por encima de 0,4,
 R6, R7, R8 y R9 representan hidrógeno, o
 15 R6 y R1 conjuntamente o R7 y R1 conjuntamente pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo
 pentagonal o hexagonal sustituido o no sustituido que incluye un átomo de oxígeno o nitrógeno unido directamente
 al átomo de carbono portador del grupo R1,
 R8 y R2 conjuntamente o R9 y R2 conjuntamente pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo
 pentagonal o hexagonal sustituido o no sustituido que incluye un átomo de oxígeno o nitrógeno unido directamente
 al átomo de carbono portador del grupo R2,
 20 R4 y R5 representan cada uno independientemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido,
 Z1, Z2, Z3, Z4, Z5 y Z6 representan cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo que comprende 1 a 8
 átomos de carbono, un grupo cianuro, un grupo éster que comprende 2 a 8 átomos de carbono, un grupo amida que
 comprende 3 a 8 átomos de carbono o un grupo arilo que comprende 6 a 14 átomos de carbono, o
 25 Z1 y Z2 pueden representar los átomos necesarios para formar un grupo alicíclico de 5 a 14 átomos de carbono o un
 grupo heterocíclico de 4 a 14 átomos de carbono.

30 En una realización preferida, R1 y R2 representan cada uno independientemente un sustituyente que tiene una
 constante de Hammett para sustituyentes para (σ_p) de menos de -0,1 o un átomo de halógeno.

35 En una realización preferida, R3 representa un sustituyente que tiene una constante de Hammett para sustituyentes
 para por encima de 0,5.

40 En una realización más preferida, R3 representa un sustituyente que tiene una constante de Hammett para
 sustituyentes para por encima de 0,65.

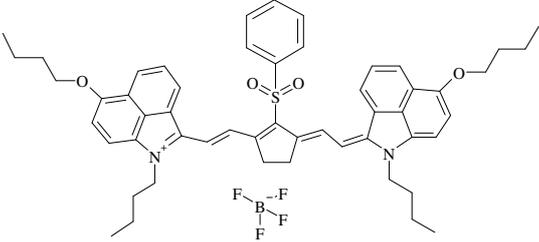
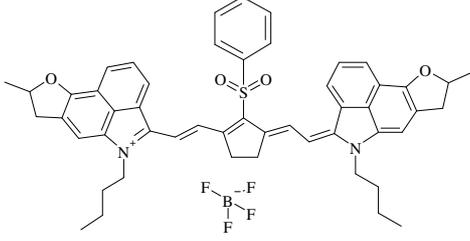
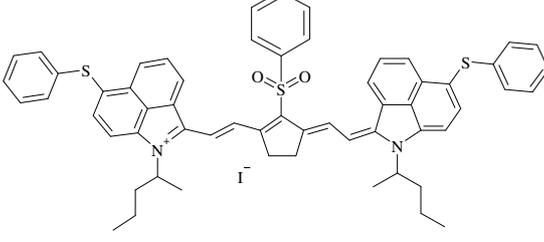
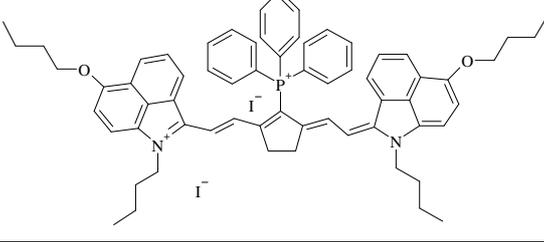
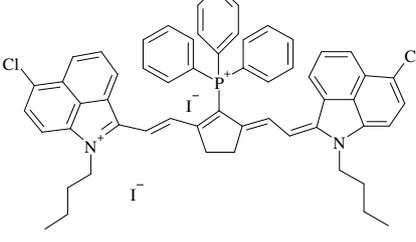
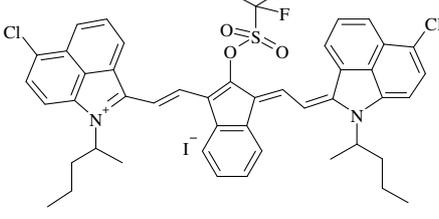
45 En una realización preferida particular, el grupo MESO es MESO-A en el que Z3, Z4, Z5 y Z6 representan un átomo
 de hidrógeno.

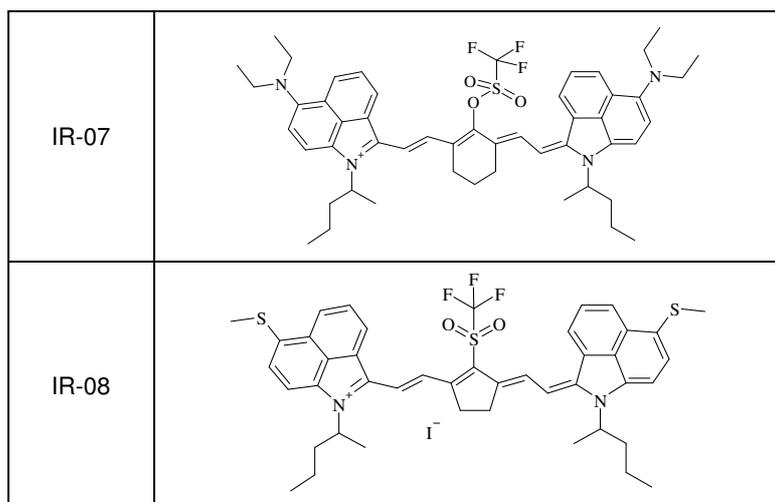
El tinte absorbedor de rayos infrarrojos según la Fórmula I tiene preferiblemente un máximo de absorción (λ_{max}) \geq
 1130 nm, más preferiblemente \geq 1140 nm, lo más preferiblemente \geq 1150 nm.

Preferiblemente, el tinte rojo absorbedor de rayos infrarrojos está presente en la capa marcable por láser en una
 cantidad de entre 0,01 y 1.0 g/m², más preferiblemente en una cantidad de entre 0,02 y 0,5 g/m².

En la siguiente Tabla se listan algunos ejemplos de tintes absorbedores de rayos infrarrojos según la presente

invención.

<p>IR-01</p>	
<p>IR-02</p>	
<p>IR-03</p>	
<p>IR-04</p>	
<p>IR-05</p>	
<p>IR-06</p>	



Otros tintes absorbedores de rayos infrarrojos

5 Es posible utilizar otros tintes absorbedores de rayos infrarrojos en combinación con el tinte absorbedor de rayos infrarrojos según la presente invención descrito anteriormente.

10 En un artículo marcable por láser color que comprende dos, tres o más capas marcables por láser, al menos una capa marcable por láser incluye el tinte absorbedor de rayos infrarrojos según la presente invención descrito anteriormente, las otras capas marcables por láser pueden incluir otros tintes absorbedores de rayos infrarrojos. Los tintes absorbedores de rayos infrarrojos pueden diferirse en su longitud de onda del máximo de absorción λ_{\max} de manera que puedan ser marcados por distintos láseres infrarrojos con longitudes de onda de emisión correspondientes que provoquen la formación de color únicamente en la capa formadora de color del tinte absorbedor de rayos infrarrojos marcado.

15 Entre los ejemplos adecuados de sustancias absorbedoras de luz infrarroja están incluidos, pero no están limitados a, sales de quinona-dimmonio, sales de aminio, índoles de polimetilo, sustancias absorbedoras de luz infrarroja de complejo metálico, verde de indocianina, polimetinas, croconios, cianinas, merocianinas, escuarilios, calcogenopiriloarilidenos, complejos de tiolato de metal, bis(calcogenopirilo)polimetinas, oxiindolizinas, bis(aminoaril)polimetinas, indolizinas, pirilios, tintes quinoideos, quinonas, ftalocianinas, naftalocianinas, absorbedores azoicos, azometinas (metalizadas), negro de carbón, tal como el negro de acetileno, el negro de canal y el negro de horno, fosforotatonatos de trifenilo alquilados, óxidos, hidróxidos, sulfuros, sulfatos y fosfatos de metales tales como el cobre, el bismuto, el hierro, el níquel, el estaño, el zinc, el manganeso, el circonio, el tungsteno, el lantano y el antimony, incluso el hexaboruro de lantano, el óxido de estaño de indio (ITO) y óxidos de estaño y antimonio, el negro de titanio y el óxido de hierro begro. Los tintes absorbedores de rayos infrarrojos de cianina son tintes absorbedores de rayos infrarrojos particularmente preferidos.

25 Los tintes absorbedores de rayos infrarrojos particularmente preferidos para combinarse con el tinte absorbedor de rayos infrarrojos según la presente invención son aquellos divulgados en la solicitud de patente no publicada EP-A EP12188143.7 (presentada el 11-10-2012).

30

Artículos marcables por láser

35 Un artículo marcable por láser según la presente invención incluye una capa marcable por láser, presente como capa autoportante o como capa aplicada sobre un soporte, comprendiendo la capa marcable por láser un tinte absorbedor de rayos infrarrojos descrito anteriormente.

40 En una realización preferida, la capa marcable por láser es una capa formadora de color que comprende, además del tinte absorbedor de rayos infrarrojos, al menos un tinte leuco. La capa marcable por láser puede también contener un aglutinante polimérico, un compuesto generador de ácido y/o un captador de ácido.

45 Un artículo marcable por láser particularmente preferido incluye una capa marcable por láser que comprende un tinte absorbedor de rayos infrarrojos como descrito anteriormente y un tinte leuco sobre un soporte polimérico transparente.

El material marcable por láser según la presente invención puede incluir tres capas marcables por láser, conteniendo una primera capa marcable por láser un primer tinte absorbedor de rayos infrarrojos IR-1 que tiene un máximo de absorción en la región infrarroja $\lambda_{\max}(\text{IR-1})$, conteniendo una segunda capa marcable por láser un segundo tinte

absorbedor de rayos infrarrojos IR-2 que tiene un máximo de absorción en la región infrarroja $\lambda_{\max}(\text{IR-2})$ y conteniendo una tercera capa marcable por láser un tercer tinte absorbedor de rayos infrarrojos IR-3 que tiene un máximo de absorción en la región infrarroja $\lambda_{\max}(\text{IR-3})$, en la que cada capa marcable por láser comprende un tinte leuco, en la que $\lambda_{\max}(\text{IR-1}) > \lambda_{\max}(\text{IR-2}) > \lambda_{\max}(\text{IR-3})$, y en la que IR-1 es un tinte absorbedor de rayos infrarrojos según la presente invención como descrito anteriormente.

En un artículo marcable por láser preferido, las una o más capas marcables por láser como descritas anteriormente están aplicadas sobre ambos lados de un soporte de núcleo.

El artículo marcable por láser es preferiblemente un precursor de documento de seguridad o documento de seguridad marcable por láser color, que, más preferiblemente, incluye un chip electrónico.

En una realización preferida, el documento marcado por láser color es un documento de seguridad que se selecciona preferiblemente del grupo que consta de un pasaporte, una tarjeta de identificación personal y un documento de identificación de producto.

Preferiblemente, el documento marcable por láser color contiene también circuitería electrónica, más preferiblemente la circuitería electrónica incluye un chip RFID con una antena y/o un chip de contacto. El documento de seguridad es preferiblemente una "tarjeta inteligente", es decir una tarjeta de identificación que incluye un circuito integrado. En una realización preferida, la tarjeta inteligente incluye un chip de identificación por radiofrecuencia o un chip RFID con una antena. La inclusión de circuitería electrónica dificulta la falsificación.

Preferiblemente, el documento marcable por láser color tiene un formato como el especificado por la norma ISO 7810. En la norma ISO 7810 se especifican tres formatos para documentos de identificación. ID-1, de dimensiones 85,60 mm x 53,98 mm y un espesor de 0,76 mm, tal y como se especifica en la norma ISO 7813, que se emplea para tarjetas bancarias, tarjetas de crédito, carnés de conducir y tarjetas inteligentes, ID-2, de dimensiones 105 mm x 74 mm, que se emplea en los carnés de identidad alemanes, que normalmente tienen un espesor de 0,76 mm, e ID-3, de dimensiones 125 mm x 88 mm, que se emplea para pasaportes y visados. Cuando las tarjetas de seguridad incluyen uno o más circuitos integrados sin contacto, entonces se admite un espesor superior, p. ej., 3 mm, según la norma ISO 14443-1.

En otra realización preferida, el documento marcable por láser color es un documento de identificación de producto que suele ser fijado al material de embalaje o al propio producto. El documento de identificación de producto no sólo permite verificar la autenticidad del producto, sino que también permite mantener la apariencia atractiva de un producto (embalaje).

Capa marcable por láser

Una capa marcable por láser según la presente invención puede estar presente como capa autoportante o como una capa aplicada sobre un soporte. La capa marcable por láser comprende un tinte absorbedor de rayos infrarrojos como descrito anteriormente y preferiblemente también un tinte leuco. La capa puede además contener un aglutinante, un compuesto generador de ácido, un captador de ácido y otros ingredientes para optimizar aún más sus propiedades.

La capa marcable por láser puede aplicarse sobre un soporte por coextrusión o cualquier técnica de recubrimiento convencional, como el recubrimiento por inmersión, el recubrimiento con cuchilla, el recubrimiento por extrusión, el recubrimiento por centrifugación, el recubrimiento por pulverización y el recubrimiento en cascada y el recubrimiento por cortina. Preferiblemente, la capa formadora de color se aplica mediante un dispositivo de recubrimiento en cascada o un dispositivo de recubrimiento por cortina, y más preferiblemente se aplica sobre un soporte polimérico transparente que incluye una capa adhesiva.

Preferiblemente, el espesor en seco de la capa marcable por láser es de entre 1 y 50 g/m², más preferiblemente de entre 2 y 25 g/m² y lo más preferiblemente de entre 3 y 15 g/m².

Tintes leuco

El término "tinte leuco", tal y como se utiliza en este documento, hace referencia a compuestos que pueden tornarse de esencialmente incoloros o pálidos en colorados cuando se irradian con luz UV, luz IR y/o cuando se calientan. Es posible utilizar, sin limitación, todos los tintes leuco públicamente conocidos. Por ejemplo, se emplean ampliamente en materiales de registro convencionales sensibles a la presión, fotosensibles o termosensibles. En, por ejemplo, el documento "Chemistry and Applications of Leuco Dyes", Ramaiah Muthyala, Plenum Press, 1997, se puede obtener más información sobre tintes leuco.

En la presente invención es posible utilizar varias clases de tintes leuco como compuestos formadores de color, como, por ejemplo, tintes leuco de espiropirano, como los espirobenzopiranos (por ejemplo los

espiroindolinobenzopiranos, los espirobenzopiranobenzopiranos, los 2,2-dialquilcromenos), la espiroaftooxazina y el espirotopirano, los tintes leuco de quinona, las azinas, como las oxazinas, las diazinas, las tiazinas y la fenazina, los tintes leuco de tipo ftaluro y ftalimidina, como los ftaluros de triarilmetano (por ejemplo, la lactona de cristal violeta), los ftaluros de diarilmetano, los ftaluros de monoarilmetano, los ftaluros sustituidos heterocíclicos, los ftaluros alquenil-sustituidos, los ftaluros puenteados (por ejemplo, los ftaluros de espirofluoreno y los ftaluros de espirobenzantraceno) y los bisftaluros, los tintes leuco de fluorano, como las fluoresceínas, las rodaminas y los rodoles, los triarilmetanos, como el cristal violeta leuco, las ketazinas, los tintes leuco de ácido barbitúrico y los tintes leuco de tioácido barbitúrico.

5
10 En la presente invención es posible combinar opcionalmente los tintes leuco con un tinte fotosensibilizador y/o un generador de fotoácido.

Preferiblemente, la cantidad del compuesto formador de color en la capa formadora de color se encuentra entre 0,05 y 5,0 g/m², más preferiblemente entre 0,1 y 3,0 g/m², lo más preferiblemente entre 0,2 y 1,0 g/m².

15 Los siguientes mecanismos de reacción y tintes leuco son indicados para formar un tinte de color.

1. Protonación de un tinte leuco tras la fragmentación de un generador de ácido

20 El mecanismo de reacción puede representarse como sigue:



25 En la presente invención es posible utilizar todos los generadores de fotoácido y termoácido públicamente conocidos. Opcionalmente, es posible combinarlos con un tinte fotosensibilizador. Los generadores de fotoácido y termoácido se emplean ampliamente, por ejemplo, en material de fotoresist convencional. En, por ejemplo, el documento “Encyclopaedia of polymer science”, 4^a edición, Wiley, o “Industrial Photoinitiators, A Technical Guide”, CRC Press 2010, se puede obtener más información.

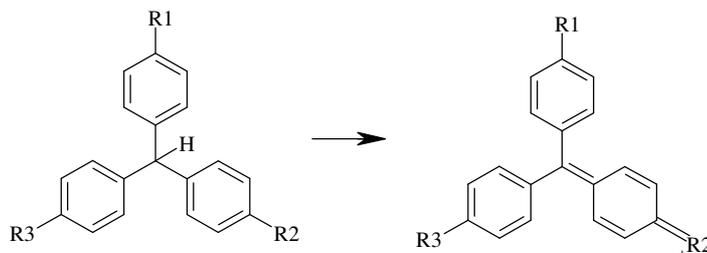
30 Las clases preferidas de generadores de fotoácido y termoácido son las sales de yodonio, las sales de sulfonio, las sales de ferrocenio, las oximas de sulfonilo, las triazinas de halometilo, la halometilarilsulfona, las α -haloacetofenonas, los ésteres de sulfonato, los ésteres de t-butilo, los fenoles alil-sustituidos, los carbonatos de t-butilo, los ésteres de sulfato, los ésteres de fosfato y los ésteres de fosfonato.

35 Los tintes leuco preferidos son los tintes leuco de tipo ftaluro y ftalimidina, como los ftaluros de triarilmetano, los ftaluros de diarilmetano, los ftaluros de monoarilmetano, los ftaluros sustituidos heterocíclicos, los ftaluros alquenil-sustituidos, los ftaluros puenteados (por ejemplo los ftaluros de espirofluoreno y los ftaluros de espirobenzantraceno) y los bisftaluros, y los tintes leuco de fluorano, tales como las fluoresceínas, las rodaminas y los rodoles.

40 En una realización más preferida de la presente invención, se utiliza una combinación de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consta de CASRN 50292-95-0, CASRN 89331-94-2, CASRN1552-42-7 (lactona de cristal violeta), CASRN148716-90-9, CASRN 630-88-6, CASRN 36889-76-7 o CASRN 132467-74-4, como el tinte leuco, y al menos un compuesto seleccionado del grupo que consta de CASRN 58109-40-3, CASRN 300374-81-6, CASRN 1224635-68-0, CASRN 949-42-8, CASRN 69432-40-2, CASRN 3584-23-4, CASRN 74227-35-3, CASRN 953-91-3 o CASRN6542-67-2 como generador de ácido.

2. Oxidación de un tinte leuco de triarilmetano

50 El mecanismo de reacción puede representarse como sigue:



55 en el que R1, R2 y R3 representan cada uno independientemente un grupo amino, un grupo mono- o dialquilamino opcionalmente sustituido, un grupo hidroxilo o un grupo alcoxi. R1 y R3 representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o alqueno, arileno o heteroarileno opcionalmente sustituido. Un tinte leuco preferido para la presente invención es la lactona de cristal violeta (CASRN 603-48-5).

3. Oxidación de un tinte leuco de quinona

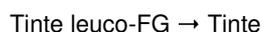
El mecanismo de reacción puede representarse como sigue



en el que X representa un átomo de oxígeno o un grupo amino o metino opcionalmente sustituido.

4. Fragmentación de un tinte leuco

El mecanismo de reacción puede representarse como sigue:



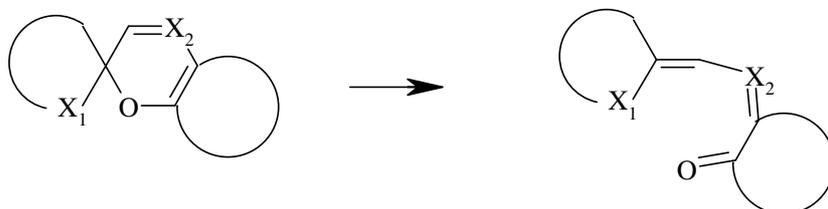
15 en el que FG representa un grupo de fragmentación.

20 Los tintes leuco preferidos son las oxazinas, las diazinas, las tiazinas y la fenazina. Un tinte leuco particularmente preferido (CASRN104434-37-9) se muestra en el documento EP 174054 (POLAROID), que divulga un método térmico de formación de imágenes para formar imágenes de color mediante la fragmentación unimolecular irreversible de una o más fracciones de carbamato térmicamente inestables de un compuesto orgánico para producir un cambio de color visualmente discernible de incoloro a coloreado.

25 La fragmentación de un tinte leuco puede ser catalizada o amplificada por ácidos, generadores de fotoácido y generadores de termoácido.

5. Apertura de anillo de tintes leuco de espiropirano

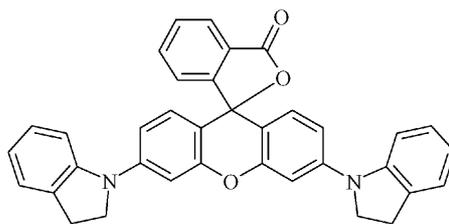
El mecanismo de reacción puede representarse como sigue:



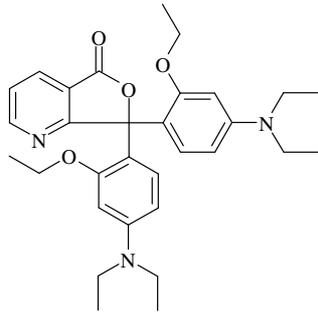
en el que X₁ representa un átomo de oxígeno, un grupo amino, un átomo de azufre o un átomo de selenio y X₂ representa un grupo metino opcionalmente sustituido o un átomo de nitrógeno.

35 Los tintes leuco de espiropirano preferidos para la presente invención son los espirobenzopiranos, tales como los espiroindolinobenzopiranos, los espirobenzopiranobenzopiranos, los 2,2-dialquilcromenos, las espiroaftooxazinas y los espirotiopiranos. En una realización particularmente preferida, los tintes leuco de espiropirano son CASRN 160451-52-5 o CASRN 393803-36-6. La apertura de anillo de un tinte leuco de espiropirano puede catalizarse o amplificarse mediante ácidos, generadores de fotoácidos y generadores de termoácidos.

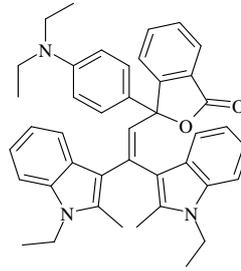
40 En una realización preferida de una capa marcable por láser para la producción de un color cian, el compuesto formador del color cian tiene una estructura según la Fórmula CCFC1, la Fórmula CCFC2 o la Fórmula CCFC3.



CCFC1

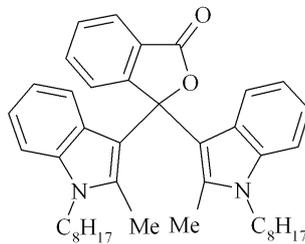


CCFC2



CCFC3

- 5 En una realización preferida de una capa marcable por láser para la producción de un color magenta, el compuesto formador del color magenta tiene una estructura según la Fórmula MCFC2:

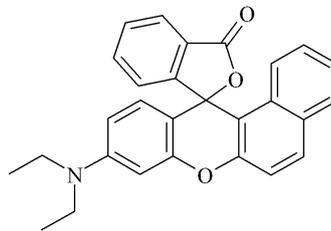


10

MCFC2

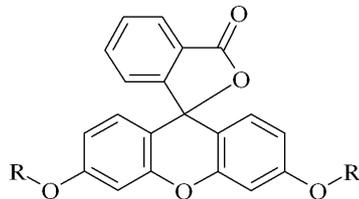
- En una realización preferida de una capa marcable por láser para la producción de un color rojo, el compuesto formador del color rojo tiene una estructura según la Fórmula RCFC:

15



RCFC

- 20 En una realización preferida de una capa marcable por láser para la producción de un color amarillo, el compuesto formador del color amarillo tiene una estructura según la Fórmula YGFC:



25

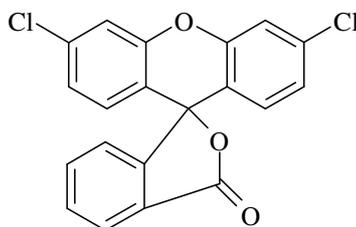
YGFC

en la que R y R' se seleccionan independientemente de un grupo que consta de un grupo alquilo lineal, un grupo alquilo ramificado y un grupo arilo o un grupo aralquilo.

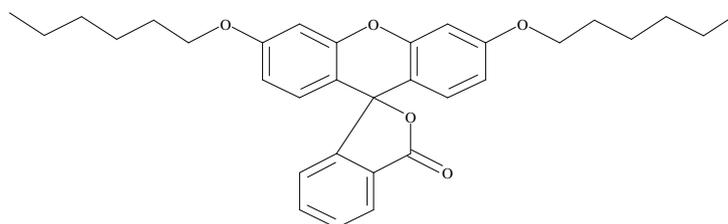
- 30 En una realización, el compuesto formador del color amarillo tiene una estructura según la Fórmula YGFC, en la que R y R' representan independientemente un grupo alquilo lineal, un grupo alquilo ramificado, un grupo arilo o un grupo aralquilo sustituido por al menos un grupo funcional que contiene un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un átomo de nitrógeno.

Un compuesto formador del color amarillo particularmente preferido es el compuesto según la Fórmula YCFC en la que R y R' representan ambos metilo.

- 5 En una realización lo más preferida de una capa marcable por láser para la producción de un color amarillo, el compuesto formador del color amarillo tiene una estructura según la Fórmula YCFC1 o la Fórmula YCFC2.

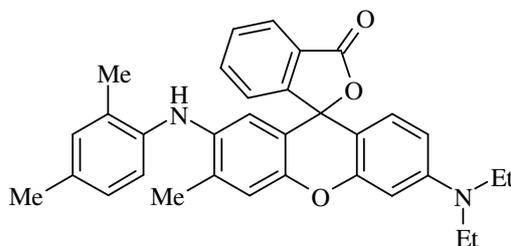


YCFC1



YCFC2

En una realización preferida de una capa marcable por láser para la producción de un color negro, el compuesto formador de color negro tiene una estructura según la BCFC



BCFC

en la que Me = metilo y Et = etilo.

Aglutinantes poliméricos

La capa marcable por láser color puede incluir un aglutinante polimérico. No existen restricciones reales en cuanto al tipo de aglutinante polimérico en la medida en que permita la formación de color. Preferiblemente, el polímero incluye polímeros termoplásticos, polímeros termocurables, polímeros fotocurables, curables por luz UV y curables por haz de electrones, polímeros curables a temperatura ambiente etc. Estos polímeros pueden estar presentes en forma de una resina, un elastómero, una aleación de polímeros, un caucho etc. Estos polímeros pueden usarse solos o combinados, es decir en forma de mezcla, copolímero o copolímero segmentado. Las mezclas incluyen las mezclas homogéneas y las mezclas segregadas de micro- o macrofase. Los copolímeros podrían también ser copolímeros homogéneos o copolímeros segmentados segregados de microfase.

Ejemplos de las resinas termoplásticas pueden incluir las resinas basadas en estireno, tales como el poliestireno, copolímeros de estireno/acrilonitrilo, copolímeros de estireno/anhídrido maleico, copolímeros de éster de ácido (met)acrílico/estireno y resinas ABS, resinas termoplásticas reforzadas con caucho, resinas basadas en olefina, tales como el polietileno, el polipropileno, ionómeros, copolímeros de etileno/acetato de vinilo, copolímeros de etileno/alcohol de vinilo, derivados de copolímeros de etileno/alcohol de vinilo, copolímeros de olefina cíclicos y polietilenos clorados, resinas basadas en cloruro de vinilo, tales como el policloruro de vinilo, copolímeros de acetato

de vinilo/cloruro de vinilo, copolímeros de etileno/cloruro de vinilo y el policloruro de vinilideno, resinas acrílicas, tales como (co)polímeros producidos mediante uno o más ésteres (met)acrílicos, tales como el polimetilmetacrilato (PMMA), poli(acrilamidas o polimetacrilamidas, tales como las acrilamidas de N-isopropilo, resinas basadas en poliamida (PA), tales como la poliamida 6, la poliamida 6,6 y la poliamida 6,12, resinas basadas en poliéster, tales como el tereftalato de polietileno (PET), el tereftalato de polibutileno (PBT) y el naftalato de polietileno o cualquier copoliéster, tal como los productos de reacción de un diol y un dicarboxilato (por ejemplo copolímeros de hexanodiol y ácido adípico), resinas de poliacetato (POM), resinas de policarbonato (PC), resinas de poliarylatos, los éteres de polifenileno, los sulfuros de polifenileno, resinas fluoradas, tales como los monómeros tetrafluoroetileno, clorotrifluoroetileno (CTFE), fluoruro de vinilideno (VDF), polímeros de cristal líquido, resinas basadas en imida, tales como las poliimidas, las imidas de poliamida y las imidas de poliéter, resinas basadas en cetona, tales como las cetonas de poliéter y las poliéter éter cetonas, resinas basadas en sulfona, tales como las polisulfonas y las sulfonas de poliéter, resinas basadas en uretano, el acetato de polivinilo, el óxido de polietileno, el alcohol polivinílico, derivados de alcohol polivinílico, copolímeros de alcohol vinílico, éteres polivinílicos y copolímeros, ésteres polivinílicos y copolímeros, resinas de acetal de polivinilo, tales como el butiral de polivinilo, resinas fenoxi, resinas fotosensibles, plásticos biodegradables, el óxido de polipropileno, las poliiminas, las poliaminas, polisacáridos y derivados de polisacárido, etc. Entre estas resinas termoplásticas son preferidas las resinas acrílicas, las resinas de poliacetato (POM) y las resinas de copolímeros de cloruro de vinilo.

Ejemplos del elastómero termoplástico pueden incluir elastómeros basados en olefina, elastómeros basados en dieno, elastómeros basados en estireno, tales como copolímeros de bloque de estireno/butadieno/estireno, elastómeros basados en poliéster, elastómeros basados en uretano, elastómeros basados en cloruro de vinilo, elastómeros basados en poliamida, elastómeros basados en caucho fluorado, etc.

Ejemplos de la aleación de polímeros pueden incluir resinas termoplásticas reforzadas con PA/caucho, resinas termoplásticas reforzadas con PC/caucho, resinas termoplásticas reforzadas con PBT/caucho, PC/PMMA, etc.

Ejemplos del caucho pueden incluir el caucho natural, el caucho de isopreno, el caucho de butadieno, el caucho de estireno/butadieno, el caucho de acrilonitrilo/butadieno, el caucho de cloropreno, el caucho de butilo, el caucho de etileno/propileno, el caucho acrílico, el caucho de uretano, el polietileno clorado, el caucho de silicona, el caucho de epíclorhidrina, el caucho fluorado, el caucho de polisulfuro, etc.

Ejemplos de los polímeros curables, tales como los polímeros termocurables, fotocurables o curables a temperatura ambiente etc., pueden incluir las resinas acrílicas (incluso los polímeros acrílicos que contienen un grupo epoxi), las resinas epoxi, las resinas basadas en fenol, las resinas insaturadas basadas en poliéster, las resinas alquídicas, las resinas de melamina, las resinas basadas en uretano, incluso los sistemas 1K o 2K PU, las resinas de urea, las resinas de silicona, las resinas de poliimida, las resinas de bismaleimida/triazina, las resinas de furano, las resinas de xileno, las resinas de guanamina, las resinas de urea-formaldehído, los ésteres de cianato o policianuratos, las resinas de dicitlopentadieno, etc. Estas resinas pueden contener un agente de curado, etc., o pueden comprender únicamente un polímero autoreticulante.

Además de estos sistemas poliméricos típicos termocurables es posible utilizar otros sistemas reticulables formados por reacción de polímeros reactivos o por reacción de polímeros funcionales con un reticulante.

Preferiblemente, la capa formadora de color incluye un aglutinante polimérico que comprende acetato de vinilo y al menos un 85% en peso de cloruro de vinilo con respecto al peso total del aglutinante.

En una realización, el laminado marcable por láser color según la presente invención contiene una capa exterior que incluye un aglutinante polimérico que comprende acetato de vinilo y al menos un 50% en peso de cloruro de vinilo con respecto al peso total del aglutinante. La capa exterior presenta la ventaja de ser adecuada como capa receptora para tintes aplicados por sublimación térmica de tintes o incluso impresión por inyección de tinta.

El aglutinante polimérico en la capa formadora de color y/o la capa exterior es preferiblemente un copolímero que incluye al menos el 50% en peso de un cloruro de vinilo y entre el 1% en peso y el 50% en peso de acetato de vinilo, preferiblemente un copolímero que incluye al menos el 85% en peso de un cloruro de vinilo y entre el 1% en peso y el 15% en peso de acetato de vinilo, más preferiblemente un copolímero que incluye al menos el 90% en peso de un cloruro de vinilo y entre el 1% en peso y el 10% en peso de acetato de vinilo, en el que todos los porcentajes en peso están basados en el peso total del aglutinante.

En una realización preferida, el aglutinante polimérico incluye al menos un 4% en peso de acetato de vinilo con respecto al peso total del aglutinante. La ventaja de tener al menos un 4% en peso de acetato de vinilo en el aglutinante polimérico radica en que la solubilidad del aglutinante polimérico se ve drásticamente mejorada en los disolventes de recubrimiento preferidos, tales como la metil etil cetona

En una realización más preferida, el aglutinante polimérico consta de cloruro de vinilo y acetato de vinilo.

Preferiblemente, el aglutinante polimérico está presente en la capa formadora de color en una cantidad de 1 a 30

g/m², más preferiblemente en una cantidad de 2 a 20 g/m², lo más preferiblemente en una cantidad de 3 a 10 g/m².

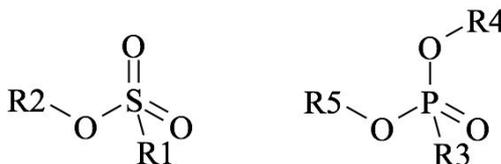
Compuestos generadores de ácido

5 La fragmentación de un tinte leuco en la capa formadora de color puede ser catalizada o amplificada por ácidos y generadores de ácido.

10 En la presente invención es posible utilizar todos los generadores de fotoácido y termoácido públicamente conocidos. Opcionalmente, es posible combinarlos con un tinte fotosensibilizador. Los generadores de fotoácido y termoácido se emplean ampliamente, por ejemplo, en material de fotoresist convencional. En, por ejemplo, el documento "Encyclopaedia of polymer science", 4^a edición, Wiley, o "Industrial Photoinitiators, A Technical Guide", CRC Press 2010, se puede obtener más información.

15 Las clases preferidas de generadores de fotoácido y termoácido son las sales de yodonio, las sales de sulfonio, las sales de ferrocenio, las oximas de sulfonilo, las triazinas de halometilo, la halometilarilsulfona, las α -haloacetofenonas, los ésteres de sulfonato, los ésteres de t-butilo, los fenoles allil-sustituídos, los carbonatos de t-butilo, los ésteres de sulfato, los ésteres de fosfato y los ésteres de fosfonato.

Compuestos generadores de ácido preferidos tienen una estructura según la Fórmula I o la Fórmula II,



20

Fórmula I

Fórmula II

en las que

25 R1 y R3 representan independientemente un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo alquilo (hetero)cíclico opcionalmente sustituido, un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido, un grupo aralquilo opcionalmente sustituido, un grupo alcoxi opcionalmente sustituido, un grupo alcoxi (hetero)cíclico opcionalmente sustituido o un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido.

30 R2, R4 y R5 representan independientemente un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo alquilo (hetero)cíclico opcionalmente sustituido o un grupo aralquilo opcionalmente sustituido, R1 y R2, R4 y R5, R3 y R4 y R3 y R5 pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo.

Un compuesto generador de ácido particularmente preferido es CASNR 953-91-3.

35 El agente generador de ácido está preferiblemente presente en una cantidad de entre el 10% en peso y el 20% en peso, más preferiblemente entre el 14% en peso y el 16% en peso, con respecto al peso seco total de la capa formadora de color.

Captador de ácido

40 La capa formadora de color del laminado de seguridad puede contener uno o más captadores de ácido.

45 Entre los captadores de ácido se incluyen bases orgánicas o inorgánicas. Ejemplos de las bases inorgánicas incluyen hidróxidos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, fosfatos, boratos o carbonatos secundarios o terciarios, quinolinatos y metaboratos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, una combinación de hidróxido de zinc u óxido de zinc y un agente quelante (por ejemplo, picolinato de sodio), hidrotalcita, tal como Hycite 713 de Clariant, hidróxido de amonio, hidróxidos de alquilamonios cuaternarios y hidróxidos de otros metales. Ejemplos de las bases orgánicas incluyen aminas alifáticas (por ejemplo, trialquilaminas, hidroxilaminas y poliaminas alifáticas), aminas aromáticas (por ejemplo, aminas aromáticas N-alquil-sustituídas, aminas aromáticas N-hidroxiálquil-sustituídas y bis[p-(dialquilamino)fenil]-metanos), aminas heterocíclicas, amidinas, amidinas cíclicas, guanidinas y guanidinas cíclicas.

50 Otros captadores de ácido preferidos son los compuestos HALS. Entre los ejemplos de compuestos HALS adecuados se incluyen TinuvinTM 292, TinuvinTM 123, TinuvinTM 1198, TinuvinTM 1198 L, TinuvinTM 144, TinuvinTM 152, TinuvinTM 292, TinuvinTM 292 HP, TinuvinTM 5100, TinuvinTM 622 SF, TinuvinTM 770 DF, ChimassorbTM 2020 FDL y ChimassorbTM 944 LD de BASF, y Hostavin 3051, Hostavin 3050, Hostavin N 30, Hostavin N321, Hostavin N 845 PP y Hostavin PR 31 de Clariant.

Otros ejemplos de captadores de ácido son sales de ácidos orgánicos débiles, tales como carboxilatos (por ejemplo;

el estearato de calcio).

Un captador de ácido preferido es una base orgánica, más preferiblemente una amina.

- 5 Un captador de ácido particularmente preferido es una base orgánica que tiene un pKb de menos de 7.

Agentes absorbedores de luz UV

10 El artículo marcable por láser puede también comprender un agente absorbedor de luz UV. El agente absorbedor de luz UV puede estar presente en una capa marcable por láser o puede también estar presente en otra capa, por ejemplo, una capa exterior. En una realización preferida, el agente absorbedor de luz UV está presente en una capa exterior.

15 Entre los ejemplos de agentes absorbedores de luz UV se incluyen 2-hidroxifenil-benzofenonas (BP), tales como Chimassorb™ 81 y Chimassorb™ 90 de BASF, 2-(2-hidroxifenil)-benzotriazoles (BTZ), tales como Tinuvin™ 109, Tinuvin™ 1130, Tinuvin™ 171, Tinuvin™ 326, Tinuvin™ 328, Tinuvin™ 384-2, Tinuvin™ 99-2, Tinuvin™ 900, Tinuvin™ 928, Tinuvin™ Carboprotect™, Tinuvin™ 360, Tinuvin™ 1130, Tinuvin™ 327, Tinuvin™ 350 y Tinuvin™ 234 de BASF, Mixxim™ BB/100 de FAIRMOUNT y Chiguard 5530 de Chitec, 2-hidroxifenil-s-triazinas (HPT), tales como Tinuvin™ 460, Tinuvin™ 400, Tinuvin™ 405, Tinuvin™ 477, Tinuvin™ 479, Tinuvin™ 1577 ED y Tinuvin™ 20 1600 de BASF, 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis-(2,4-dimetilfenil)-s-triazina (CASRN1668-53-7) de Capot Chemical Ltd y 4-[4,6-bis(2-metilfenoxi)-1,3,5-triazin-2-il]-1,3-bencenodiol (CASRN13413-61-1), dióxido de titanio, tal como Solasorb 100F de Croda Chemicals, óxido de zinc, tal como Solasorb 200F de Croda Chemicals, benzoxazinas, tales como Cyasorb UV-3638 F y CYASORB™ UV-1164 de CYTEC, y oxamidas, tales como Sanduvor VSU de Clariant.

25 Agentes absorbedores de luz UV preferidos tienen un máximo de absorción superior a 330 nm, más preferiblemente superior a 350 nm, en la región de longitudes de onda entre 300 y 400 nm.

30 Agentes absorbedores de luz UV particularmente preferidos son benzotriazoles de hidroxifenilo y 2-hidroxifenilo-s-triazinas que tienen un máximo de absorción superior a 350 nm en la región de longitudes de onda entre 300 y 400 nm.

35 El agente absorbedor de luz UV puede estar presente en una capa marcable por láser o puede también estar presente en otra capa, por ejemplo, una capa exterior. En una realización preferida, el agente absorbedor de luz UV está presente en una capa exterior.

Soportes poliméricos transparentes

40 Preferiblemente, el laminado marcable por láser color incluye un soporte, más preferiblemente un soporte polimérico transparente, más preferiblemente un soporte de poliéster axialmente estirado transparente. La capa formadora de color se aplica directamente sobre el soporte polimérico o sobre una capa adhesiva aplicada sobre el soporte polimérico para mejorar la adhesión de la capa formadora de color, dificultándose así la falsificación por delaminación.

45 Entre los soportes poliméricos transparentes adecuados se incluyen el propionato de acetato de celulosa o el butirato de acetato de celulosa, poliésteres tales como el tereftalato de polietileno y el naftalato de polietileno, poliamidas, policarbonatos, poliimidas, poliolefinas, policloruros de vinilo, poliacetales de vinilo, poliéteres y polisulfoamidas.

50 En la realización lo más preferida, el soporte polimérico transparente es una lámina de tereftalato de polietileno biaxialmente estirada (lámina PET-C) que es muy duradera y resistente a la rayadura y a las sustancias químicas.

Preferiblemente, el soporte es un material extrudido de un solo componente, pero también puede ser un material coextrudido. PET/PETG y PET/PC son ejemplos de materiales coextrudidos adecuados.

55 Se prefieren los soportes de poliéster y, en especial, los soportes de tereftalato de polietileno gracias a sus excelentes propiedades de estabilidad dimensional. Cuando se emplea un poliéster de este tipo como material de soporte, se utiliza preferiblemente una capa adhesiva para mejorar la adherencia de capas, láminas y/o laminados al soporte.

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

65 Preferiblemente, el tereftalato de polietileno está biaxialmente estirado, con un factor de estiramiento de al menos 2,0, más preferiblemente de al menos 3,0 y lo más preferiblemente de aproximadamente 3,5. La temperatura a la que tiene lugar el estiramiento es preferiblemente de unos 160°C.

Métodos para obtener películas opacas de tereftalato de polietileno y películas biaxialmente orientadas de los mismos se han descrito en, por ejemplo, el documento US 2008238086 (AGFA).

5 **Soportes de núcleo**

El documento marcadable por láser color según la presente invención puede incluir un soporte de núcleo. El soporte de núcleo puede ser un soporte transparente o traslúcido. El soporte de núcleo es preferiblemente un soporte de núcleo blanco opaco. La ventaja de tener un soporte de núcleo blanco opaco estriba en que cualquier información presente sobre el documento es más fácilmente legible y que una imagen de color es más atractiva al tener un fondo blanco.

Entre los soportes de núcleo opacos blancos se incluyen los soportes de papel recubierto de resina, tales como el papel recubierto de polietileno y el papel recubierto de polipropileno, y los soportes de papel sintético, tales como el papel sintético Synaps™ de Agfa-Gevaert NV.

Otros ejemplos de soportes poliméricos de alta calidad que son útiles para la presente invención incluyen poliésteres opacos blancos y mezclas de extrusión de tereftalato de polietileno y de polipropileno. Teslin™ también puede usarse como soporte.

En vez de un soporte blanco, puede aplicarse una capa mateante blanca sobre un soporte polimérico transparente, tal como los divulgados anteriormente. La capa mateante contiene preferiblemente un pigmento blanco con un índice de refracción mayor que 1,60, preferiblemente mayor que 2,00 y lo más preferiblemente mayor que 2,60. Pueden emplearse pigmentos blancos por separado o combinados. Los pigmentos blancos C.I. Pigment White 1, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 14, 17, 18, 19, 21, 24, 25, 27, 28 y 32 son pigmentos blancos adecuados. Preferiblemente, se emplea dióxido de titanio como pigmento con un índice de refracción superior a 1,60. El óxido de titanio se da en la naturaleza en las formas cristalinas del tipo anatasa, del tipo rutilo y del tipo brookita. En la presente invención se prefiere el tipo rutilo porque tiene un índice de refracción muy elevado y manifiesta un alto poder cubriente.

30 **Capas adhesivas**

El soporte polimérico puede dotarse de una o más capas adhesivas. Esto presenta la ventaja de que se mejora la adhesión entre la capa formadora de color y el soporte polimérico.

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

La aplicación de capas adhesivas es bien conocida en la técnica de fabricación de soportes de poliéster para películas fotográficas de haluro de plata. La preparación de capas adhesivas de este tipo se divulga, por ejemplo, en los documentos US3649336 (AGFA) y GB1441591 (AGFA).

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

En una realización preferida, la capa adhesiva tiene un espesor seco de no más de 2 µm ó preferiblemente de no más de 200 mg/m².

60 **Disolventes de recubrimiento**

Para aplicar la capa formadora de color y la capa exterior se pueden emplear uno o más disolventes orgánicos. El uso de un disolvente orgánico facilita la disolución del aglutinante polimérico e ingredientes específicos tales como el tinte absorbedor de rayos infrarrojos.

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

Procedimientos de marcado por láser

5 El procedimiento de preparación de un documento marcado por láser color según la presente invención comprende los pasos de:

- a) laminar un artículo marcable por láser color según la presente invención sobre un soporte de núcleo, y
- b) marcar por láser la capa formadora de color mediante un láser infrarrojo.

10 En un procedimiento preferido para la preparación de un artículo marcado por láser se utilizan tres láseres infrarrojos L-1, L-2 y L-3 que tienen respectivamente una longitud de onda de emisión láser de $\lambda(L-1)$, $\lambda(L-2)$ y $\lambda(L-3)$, comprendiendo este procedimiento los pasos de:

- marcar por láser con el láser infrarrojo L-1 una primera capa marcable por láser que incluye un tinte absorbedor de rayos infrarrojos IR-1 que tiene un máximo de absorción en la región infrarroja $\lambda_{\max}(\text{IR-1})$,
- marcar por láser con el láser infrarrojo L-2 una segunda capa marcable por láser que incluye un tinte absorbedor de rayos infrarrojos IR-2 que tiene un máximo de absorción en la región infrarroja $\lambda_{\max}(\text{IR-2})$,
- marcar por láser con el láser infrarrojo L-3 una tercera capa marcable por láser que incluye un tinte absorbedor de rayos infrarrojos IR-3 que tiene un máximo de absorción en la región infrarroja $\lambda_{\max}(\text{IR-3})$, y

15 en el que
20 las longitudes de onda de emisión láser cumplen la siguiente condición:

$$\lambda(L-1) > \lambda(L-2) > \lambda(L-3),$$

25 los máximos de absorción del tinte rojo absorbedor de rayos infrarrojos cumplen la siguiente condición:

$$\lambda_{\max}(\text{IR-1}) > \lambda_{\max}(\text{IR-2}) > \lambda_{\max}(\text{IR-3}), \text{ y}$$

30 en el que IR-1 es un tinte absorbedor de rayos infrarrojos según la presente invención como descrito anteriormente.

En una realización preferida del procedimiento, el soporte de núcleo es un soporte de núcleo opaco blanco. En una realización particularmente preferida del procedimiento, el soporte de núcleo opaco blanco es un soporte de PETG.

35 En una realización preferida del procedimiento, el documento marcado por láser color es un documento de seguridad.

En una realización preferida del procedimiento de marcado por láser color, el documento se marca por láser a través de una lámina de tereftalato de polietileno (PET-C) transparente biaxialmente estirada. Preferiblemente, esta lámina de PET-C se utiliza como el soporte para la capa formadora de color.

40 Las láminas de PET-C, tales como PETix™ de Agfa-Gevaert NV, son muy duraderas y resistentes a las influencias mecánicas (flexión, torsión, rayado), las sustancias químicas y los cambios de humedad y de temperatura. Esto es especialmente útil para documentos de seguridad tales como tarjetas de identificación y tarjetas de crédito, para las que el uso diario medio ha aumentado sustancialmente desde menos de 1 vez a la semana hasta 4 veces al día. El cuerpo de tarjeta ha de soportar no sólo este mayor uso, sino también las condiciones de almacenamiento asociadas. Las tarjetas ya no se dejan bien guardadas en armarios en casa o en carteras que apenas se abren, sino que ahora se meten sueltas en bolsillos, bolsos, bolsas de deporte, etc., listas para su uso inmediato.

50 El PVC (policloruro de vinilo) es el material más empleado para fabricar tarjetas de plástico, pero el cuerpo de tarjeta tiene baja durabilidad, lo que se traduce en una vida útil real de tan sólo 1 a 3 años, mucho menor que la vida útil de los, a menudo caros, chips incorporados en las tarjetas. Otros materiales como el Teslin™ y el ABS sólo son indicados para tarjetas de baja calidad o de un solo uso. El PC (policarbonato) puede utilizarse para producir carnés de identidad más seguros y de vida más larga, pero tiene un alto coste de producción y una baja resistencia a la torsión, al rayado y a los productos químicos.

55 **Otras medidas de seguridad**

Preferiblemente, el laminado marcable por láser color se combina con una o más otras medidas de seguridad para hacer más difícil la falsificación del documento.

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

5 Pueden utilizarse otras medidas de seguridad adecuadas, como motivos anticopia, guilliches, texto repetido, miniimpresión, microimpresión, nanoimpresión, efecto de irisación, código de barras 1D, código de barras 2D, fibrillas coloreadas, fibrillas fluorescentes y planchetes, pigmentos fluorescentes, OVD (dispositivo ópticamente variable) y DOVID (dispositivo difractivo con imagen ópticamente variable) (tales como hologramas, hologramas en 2D y 3D, hologramas con efectos cinemáticos como kinegrams™, sobreimpresión, estampado en relieve, perforaciones, pigmentos metálicos, materiales magnéticos, colores metaméricos, microchips, chips de RFID, imágenes obtenidas con OVI (tinta ópticamente variable), tales como tintas iridiscentes y fotocromáticas, imágenes obtenidas con tinta termocrómica, pigmentos y tintes fosforescentes, marcas de agua, incluidas marcas de agua bitonales y multitonales, imágenes fantasma e hilos de seguridad.

Ejemplos

Materiales

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

20 **CCE** es Bayhydrol H 2558, un uretano de poliéster aniónico (37,3%) de BAYER.

Resorcinol de Sumitomo Chemicals.

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

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

PEA es Tospearl™ 120 de Momentive Performance Materials.

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

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

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

Surfynol™ 420 de Air Products es un tensioactivo no iónico.

Surfynsol es una solución al 2,5% en peso de Surfynol™ 420 en isopropanol.

30 **MEK** es una abreviatura utilizada para metil etil cetona.

Solvin™ 557RB es un copolímero de cloruro de vinilo y acetato de vinilo con 11% de acetato de vinilo, proporcionado por SOLVAY.

SolvinSol es una solución al 12,5% en peso de Solvin™ 557RB en MEK.

Vinnol™ H40/55 es un copolímero de 62% en peso de cloruro de vinilo y 38% en peso de acetato de vinilo, proporcionado por Wacker AG.

35 **VinnolSol** es una solución al 12,5% en peso de Vinnol™ H40/55 en MEK.

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

BLD es lactona de cristal violeta (CASRN 1552-42-7), disponible en YAMADA CHEMICAL CO.

40 **MLD** es un tinte leuco de bisindoliftaluro (CASRN50292-95-0), disponible bajo la marca Pergascript™ Red I6B en BASF.

YLD es 3',6'-dimetoxifluorano (CASRN36886-76-7), disponible en TCI Europe NV.

CLD es un tinte leuco de ftaluro (CASRN148716-90-9), disponible en MITSUI.

CORE es un núcleo de PETG opaco de un espesor de 500 µm, disponible como tipo PET-G 500 9311 en WOLFEN.

45 **PETG TR** es un soporte de PETG transparente de un espesor de 35 µm, disponible como tipo *-PET-G transparent 35 µm* en AMCOR.

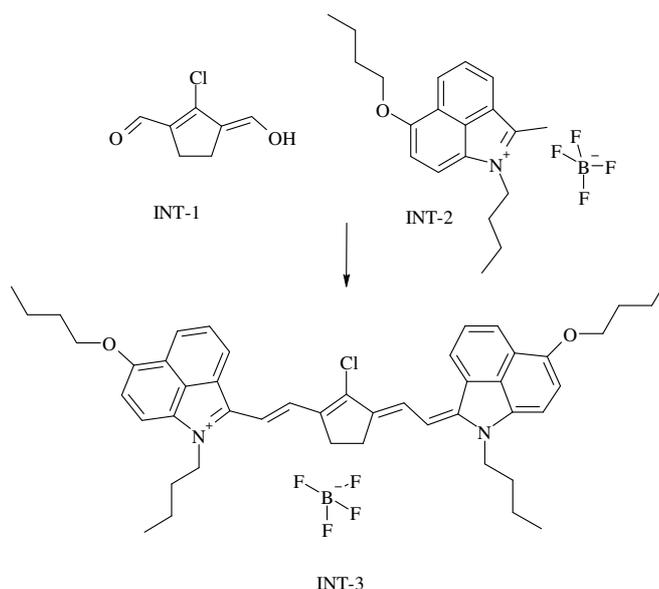
S-Lec BX35Z es un aglutinante polimérico, comercialmente disponible en Sekisui.

AG es ciclohexil-p-toluenosulfonato, comercialmente disponible en TCI.

HALS es Tinuvin 770, comercialmente disponible en BASF.

50 **Tego Glide 410** es un agente humectante, comercialmente disponible en Evonik

Síntesis de INT-3

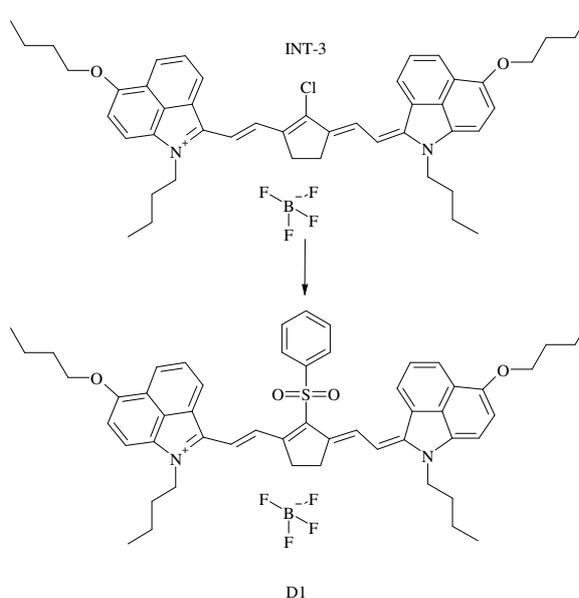


La síntesis del intermedio INT-1 se llevó a cabo como sigue. 10 moles de dimetilformamida y 3 moles de cloruro de fosforilo se calentaron a 65°C. A continuación se añadió a esta mezcla gota a gota 1 mol de ciclopentanona. Tras agitarse durante 1 hora a 60°C, se vertió la mezcla de reacción en 2 l de agua que contenía 7 moles de acetato de sodio. INT-1 se filtró y se secó. El rendimiento fue de 60%. El compuesto se analizó por cromatografía TLC (TLC Silica Gel 60 F254, provisto por Merck, eluyente: cloruro de metileno / metanol 90/10, Rf: 0,75).

INT-2 se compró a Spectrum Info Ltd. y puede sintetizarse según *Ukrainskii khimicheskii zhurnal*, 74, p. 105-113, 2008, y las referencias mencionadas en este documento (*Ukrainskii khimicheskii zhurnal*, 73, p. 120-125, 2007 y US2108879).

A una mezcla agitada de 3,83 g de INT-2 y 0,86 g INT-1 en metanol (25 ml) a temperatura ambiente se le añadieron consecutivamente trietilamina (1 g) y ácido acético (1,8 g). La reacción se agitó durante 4 horas a temperatura ambiente. El producto se aisló por filtración y se lavó con metanol y metil terc-butil éter. El producto se secó a temperatura ambiente a presión reducida y se almacenó a 4 °C. El compuesto se analizó por cromatografía TLC (TLC Silica Gel 60 F254, provisto por Merck, eluyente: cloruro de metileno / metanol 90/10, Rf: 0,35).

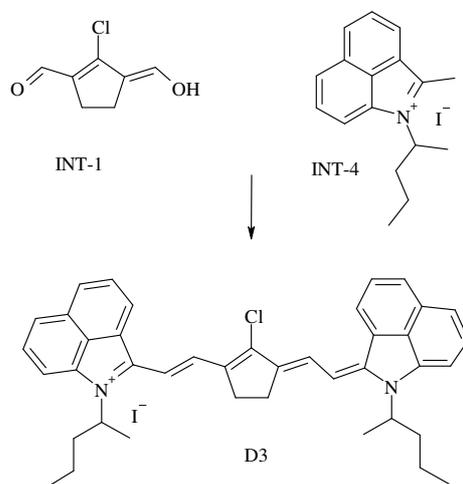
Síntesis de D1



A una suspensión agitada de INT-3 (1,6 g) en acetona (15 ml) se le añadieron 0,49 g de bencenosulfonato de sodio (CASRN873-55-2) y 0,64 g de bromuro de amonio de tetrabutilo a temperatura ambiente. La suspensión se agitó

durante 1 hora. El producto se aisló por filtración y se lavó con acetona, agua y metil terc-butil éter. El producto se secó a temperatura ambiente a presión reducida y se almacenó a 4 °C. El compuesto se analizó por cromatografía TLC (TLC Silica Gel 60 F254, provisto por Merck, eluyente: cloruro de metileno / metanol 90/10, Rf: 0,4).

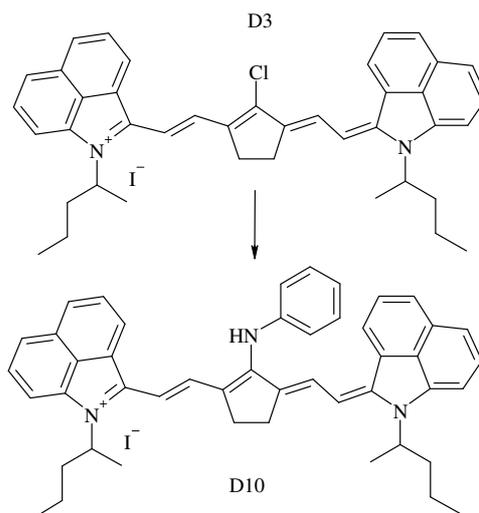
5 Síntesis de D3



10 La síntesis del intermedio INT-4 se llevó a cabo como se divulga en el párrafo [0157] del documento EP 2463109 A (AGFA). El intermedio INT-1 se preparó de la misma manera como descrito anteriormente en el presente documento.

15 A una mezcla agitada de INT-1 que contenía 23% de agua (10,3 g, 0,05 moles) y INT-4 (36,5 g, 0,1 moles) en metanol (250 ml) se añadió una mezcla de ácido acético (10,1 g, 0,1 moles) y trietilamina (18 g, 0,3 moles) durante 1 hora. Se continuó agitando (bajo atmósfera de nitrógeno) durante 1 hora a temperatura ambiente. El precipitado negro se filtró y se hizo digerir consecutivamente con 2x 20 ml de metanol y 2x 50 ml de metil-terc.-butiléter (MTBE) y se secó en vacío. El rendimiento de D3 (polvo negro) fue de 27 g (74,6%). El compuesto se analizó por cromatografía TLC (TLC Silica Gel 60 F254, provisto por Merck, eluyente: metanol / acetona 75/25, Rf: 0,4).

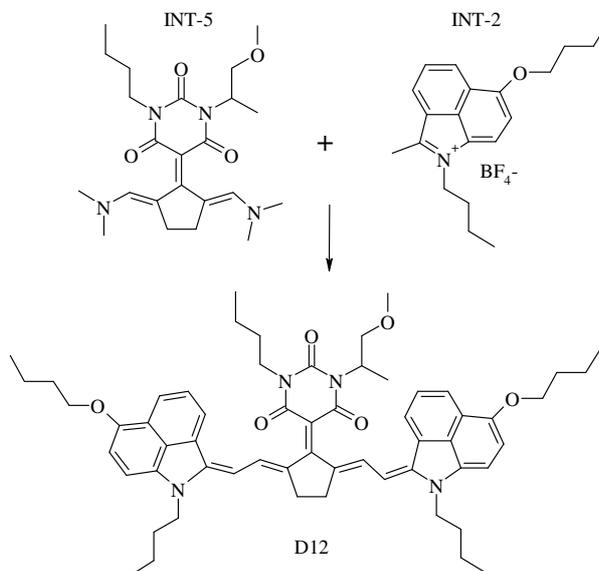
20 Síntesis de D10



25 Se disolvieron 7,25 g de D3 en 20 ml de sulfóxido de dimetilo. A la solución se le añadieron a continuación 7 ml de anilina. La solución se agitó durante 15 minutos a 35 °C. A la mezcla de reacción se le añadieron 50 ml de metanol. La mezcla de reacción se añadió a una mezcla de 100 ml de ácido acético, Se añadieron 100 ml de agua y 150 ml de metanol. La mezcla se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente. El precipitado se filtró, se lavó con agua/metanol (50/50 vol.-%) y metil terc-butil éter y se secó en vacío. El compuesto se analizó por cromatografía TLC (TLC Silica Gel 60 Partisil KC18F, provisto por Whatman, eluyente: solución de metanol / diclorometano 80/20, Rf: 0,20).

30

Síntesis de D12



5

10

INT-5 se sintetizó como se divulga en los párrafos [0150] a [0155] del documento EP 2463109 A (AGFA). INT-2 se compró a Spectrum Info ltd. y puede sintetizarse según Ukrainskii khimicheskii zhurnal, 74, p. 105-113, 2008, y las referencias mencionadas en este documento (Ukrainskii khimicheskii zhurnal, 73, p. 120-125, 2007 y US2108879).

15

Se agitaron 0,862 g de INT-5 y 1,68 g de INT-2 en 20 ml de acetato de metilo a reflujo durante 1 hora. La mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente. El precipitado se filtró, se lavó con acetato de metilo y metanol y se secó en vacío. El compuesto se analizó por cromatografía TLC (TLC Silica Gel 60 F254, provisto por Merck, eluyente: metanol, Rf: 0,1).

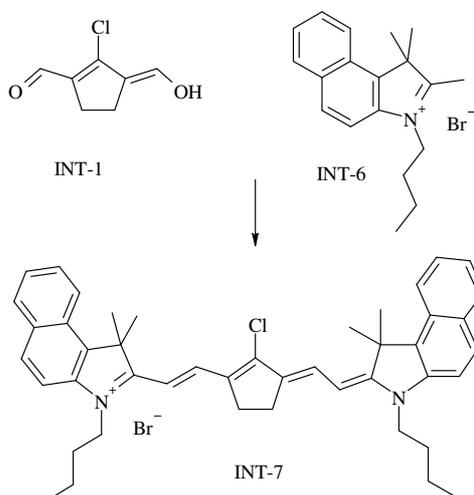
20

Síntesis de D13

D13 se sintetizó como se divulga en los párrafos [0150] a [0159] del documento EP 2463109 A (AGFA).

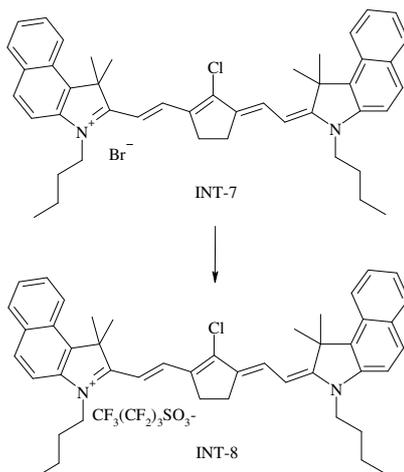
25

Síntesis de INT-7



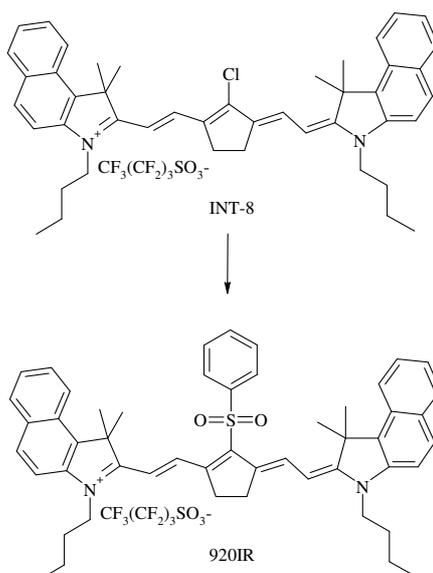
El intermedio INT-1 se preparó de la misma manera como descrita anteriormente. La síntesis del intermedio INT-6 se llevó a cabo tal y como se describe en los párrafos [0097] y [0098] del documento US20040182268 A1 (AGFA). A una mezcla agitada de INT-1 (4,75 g, 30 mmoles) y INT-6 (20,8 g, 60 mmoles) en etanol (100 ml) a temperatura ambiente se le añadieron consecutivamente trietilamina (12,1 g, 120 mmoles) y anhídrido acético (12,2 g, 120 mmoles). Tras calentarse a 50 °C durante 1 hora, se enfrió la mezcla de reacción hasta 20 °C y se añadió isopropanol (100 ml). Tras 1 hora, el tinte absorbedor de rayos infrarrojos precipitado se aisló por filtración, se lavó con EtOAc (20 ml) y se secó en vacío. El rendimiento (crudo) de INT-7 fue de 16 g (73%). El máximo de absorción de INT-7, como medido en metanol, fue de 844 nm.

Síntesis de INT-8



A una suspensión agitada de INT-7 (16 g, 22 mmoles) en acetonitrilo (200 ml) se añadió nonafluorobutananosulfonato de potasio (CASRN29420-49-3 de TCI Europe N.V., 8,1 g, 24 mmoles) y se calentó esta mezcla a 70 °C durante 15 minutos. Tras enfriarse hasta temperatura ambiente se añadió gota a gota agua (100 ml) y tras agitarse durante 2 horas, el tinte absorbedor de rayos infrarrojos precipitado se aisló por filtración, se lavó consecutivamente con una mezcla de acetonitrilo/agua 2/1 (20 ml) y metil-terc.-butiléter (20 ml) y se secó en vacío. El rendimiento de INT-8 fue de 14 g (67%). El máximo de absorción de INT-8, como medido en metanol, fue de 844 nm.

Síntesis de 920IR



A una suspensión agitada de INT-8 (1,65 g, 1,73 mmoles) en metanol (15 ml) en una atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente se añadió benenosulfonato de sodio (CASRN873-55-2 de Aldrich, 0,297 g, 1,81 mmoles). Tras agitarse durante 2 horas, el tinte absorbedor de rayos infrarrojos precipitado se aisló por filtración, se lavó con MTBE (5 ml) y se secó en vacío. El rendimiento de 920IR fue de 1,2 g (65%). El máximo de absorción, como medido

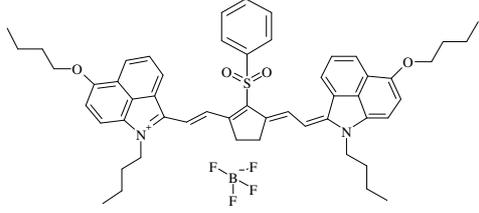
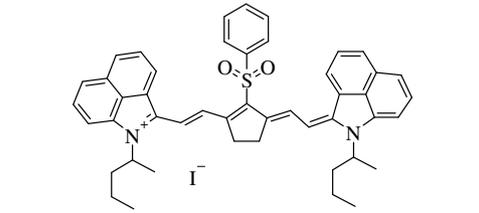
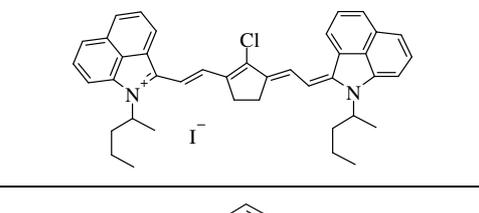
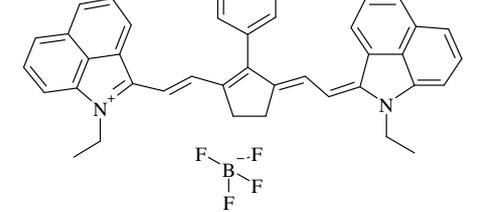
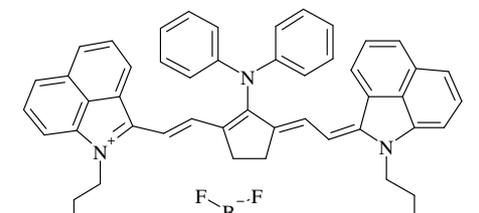
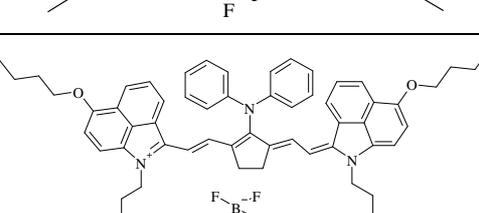
en metanol, fue de 910 nm. El máximo de absorción de IR-3, como medido en cloruro de metileno que incluyó 6,5 x 10⁻⁶% en peso de ácido metanosulfónico, fue de 923 nm.

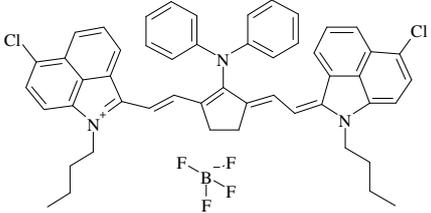
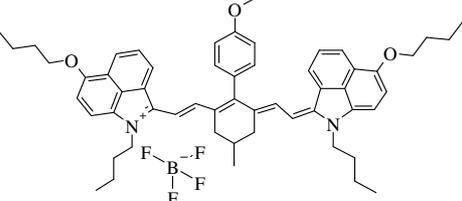
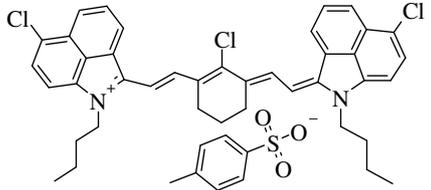
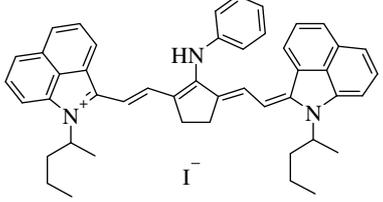
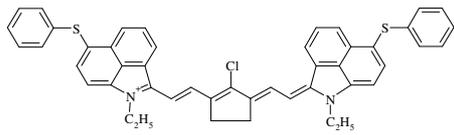
Máximos de absorción

5 En la Tabla 1 se listan los máximos de absorción (λ_{\max}) de algunos tintes absorbentes de rayos infrarrojos, así como la constante de Hammett para sustituyentes para (σ_p) de R1, R2 y R3 según la Fórmula I.

Tabla 1

10

Compuesto	Estructura	λ_{\max} (nm)	σ_p (R3)*	σ_p (R1) = σ_p (R2) *
D1 (INV)		1193***	0,68	- 0,32
D2 (COMP)		1120***	0,68	-H
D3 (COMP)		1062***	0,227	-H
D4 (COMP)		1035**	-0,01	-H
D5 (COMP)		1015**	-0,26	-H
D6 (COMP)		1087**	-0,26	-0,32

D7 (COMP)		1030**	-0,26	0,227
D8 (COMP)		1076**	-0,08	-0,32
D9 (COMP)		1059**	0,227	0,227
D10 (COMP)		909***	-0,65	-H
D11 (COMP)		1095****	0,227	0,07

* Como descrito en las siguientes referencias:

J.E. Leffler and E. Grunwald, Rates and Equilibria of Organic Reactions, Wiley, 1963, Chem. Rev. 1991, 97, 165-195, Theoretical and Experimental Chemistry, 1966, 2, 347-351, Tetrahedron, 1969, 25, 5623-5637, Angew. Chem. Int. Ed. 7 (1968), 544-545.

5 ** Medido en cloruro de metileno, como especificado en el catálogo de productos de Spectrum Info Ltd. (<http://www.spectrum.kiev.ua/catalogue/>)

10 *** Los máximos de absorción se determinaron por espectroscopía de absorción empleando un espectrofotómetro estándar que sea capaz de medir la absorción entre 300 y 1500 nm. Aquí se utilizó un espectrofotómetro SHIMADZU UV-2101 PC para medir los máximos de absorción de un tinte absorbente de rayos infrarrojos disuelto en cloruro de metileno que incluía $6,5 \times 10^{-6}\%$ en peso de ácido metanosulfónico con respecto al peso total de cloruro de metileno.

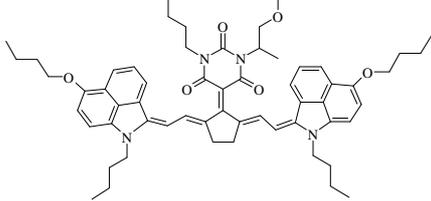
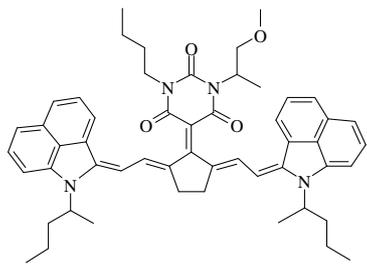
**** como especificado en DE4331162.

15 Los datos de la Tabla 1 ilustran que un máximo de absorción (λ_{max}) superior a 1130 nm se observó sólo para los tintes absorbentes de rayos infrarrojos que combinan un valor σ_p para R3 superior a 0,4 y un valor σ_p para R1 y R2 inferior a 0,25 y que R1 y R2 no son átomos de hidrógeno.

En la Tabla 2 se listan los máximos de absorción (λ_{max}) de los tintes absorbentes de rayos infrarrojos según el estado actual de la técnica D12 y D13.

20

Tabla 2

Compuesto	Estructura	Fuente	λ_{\max} (nm)*
D12		Síntesis, véase anteriormente	1078 nm
D13		Síntesis, véase anteriormente	1024 nm

* Los máximos de absorción se determinaron por espectroscopía de absorción empleando un espectrofotómetro estándar que sea capaz de medir la absorción entre 300 y 1500 nm. Aquí se utilizó un espectrofotómetro SHIMADZU UV-2101 PC para medir los máximos de absorción de un tinte absorbente de rayos infrarrojos disuelto en cloruro de metileno que incluía $6,5 \times 10^{-6}\%$ en peso de ácido metanosulfónico con respecto al peso total de cloruro de metileno.

La Tabla 2 muestra claramente que D12 y D13 tienen un máximo de absorción muy por debajo de 1130 nm.

Tarjeta a 3 colores

Este ejemplo ilustra el uso de un tinte absorbente de rayos infrarrojos según la presente invención en un precursor de documento de seguridad marcable por láser color.

Preparación de las láminas PET-C PET1 y PET2

Se preparó una composición de recubrimiento SUB-1 mezclando los componentes según la Tabla 3 utilizando un *dissolver* (aparato de dispersión a alta velocidad).

Tabla 3

% en peso de componentes	SUB-1
agua desmineralizada	76,66
CCE	18,45
Resorcinol	0,98
PAR-sol	0,57
PEA-sol	0,68
DOW-sol	1,33
Surfynsol	1,33

Primero se estiró longitudinalmente una lámina de tereftalato de polietileno de 1100 μm de espesor y luego se recubrió un lado con la composición de recubrimiento SUB-1 hasta alcanzarse un espesor húmedo de 10 μm . Tras secarse, la lámina de tereftalato de polietileno longitudinalmente estirada y recubierta se estiró transversalmente hasta obtenerse una lámina de 63 μm de espesor con un único lado adhesivo PET1, que resultó ser transparente y brillante.

Primero se estiró longitudinalmente una lámina de tereftalato de polietileno de 1100 μm de espesor y luego se recubrió ambos lados con la composición de recubrimiento SUB-1 hasta alcanzarse un espesor húmedo de 10 μm . Tras secarse, la lámina de tereftalato de polietileno longitudinalmente estirada y recubierta se estiró

transversalmente hasta obtenerse una lámina de 63 µm de espesor con dos lados adhesivos PET2, que resultó ser transparente y brillante.

Preparación del laminado interior marcable por láser IL1

5 Se prepararon las composiciones de recubrimiento BCOL1 y YCOL1 de la misma manera mezclando los componentes según la Tabla 4 utilizando un *dissolver* (aparato de dispersión a alta velocidad).

Tabla 4

10

% en peso de componentes	BCOL1	YCOL1
MEK	16,87	4,11
SolvinSol	60,00	---
VinSol	---	75,00
D15	20,00	---
D1	---	18,22
HDP	1,63	1,63
BLD	1,50	---
YLD	---	1,04

15 La composición de recubrimiento BCOL1 se aplicó con un aplicador de película Elcometer Bird Film Applicator (de ELCOMETER INSTRUMENTS) sobre un lado del soporte de PET-C PET2 hasta alcanzarse un espesor de recubrimiento de 100 µm y, posteriormente, se secó durante 2 minutos a 20°C en el aplicador de película y durante 15 minutos más en un horno a 75°C.

20 A continuación, la composición de recubrimiento YCOL1 se aplicó con un aplicador de película Elcometer Bird Film Applicator (de ELCOMETER INSTRUMENTS) sobre el lado opuesto al lado del soporte de PET-C PET2 recubierto con BCOL1 hasta alcanzarse un espesor de recubrimiento de 100 µm y, posteriormente, se secó durante 2 minutos a 20°C en el aplicador de película y durante 15 minutos más en un horno a 75°C hasta obtenerse el laminado interior marcable por láser IL1.

Preparación del laminado exterior marcable por láser OL1

25 La composición de recubrimiento MCOL1 se preparó mezclando los componentes según la Tabla 5 utilizando un *dissolver* (aparato de dispersión a alta velocidad).

Tabla 5

30

% en peso de componentes	MCOL1
SolvinSol	53,65
IR-3	40,77
HDP	2,13
MLD	3,45

35 La composición de recubrimiento MCOL1 se aplicó con un aplicador de película Elcometer Bird Film Applicator (de ELCOMETER INSTRUMENTS) sobre el lado adhesivo del soporte de PET-C PET1 hasta alcanzarse un espesor de recubrimiento de 100 µm y, posteriormente, se secó durante 2 minutos a 20°C en el aplicador de película y durante 15 minutos más en un horno a 75°C hasta obtenerse el laminado exterior marcable por láser OL1.

Preparación del artículo marcable por láser LMA1

40 Se formó un conjunto con un soporte de núcleo opaco blanco CORE, el laminado interior marcable por láser IL1, una lámina de PETG TR de 35 µm de espesor y el laminado exterior marcable por láser OL1, en este orden, en el que lado recubierto con YCOL1 del laminado interior marcable por láser IL1 quedó enfrentado al soporte de núcleo opaco blanco CORE y en el que el lado recubierto con MCOL1 del laminado exterior marcable por láser OL1 quedó enfrentado al soporte de núcleo opaco blanco.

A continuación, se laminó el conjunto hasta formar un artículo marcable por láser LMA1 utilizando un laminador de planchas Oasys™ OLA6/7 configurado de la siguiente manera: LPT = 130°C, LP = 40, Hold = 210 s, HPT = 130°C, HP = 40 y ECT = 50°C.

5 Evaluación y resultados

A continuación, el artículo marcable por láser LMA1 se marcó por láser con tres láseres infrarrojos de distinta longitud de onda de emisión. La densidad óptica se midió en reflexión mediante un espectrodensitómetro de tipo GretagMacbeth SPM50 utilizando un filtro visual.

10 Se utilizó un primer láser de semiconductores de bombeo óptico que emitía a 920 nm (Genesis MX 920-4000 MTM, de COHERENT) para producir una escala de color magenta de cuadrados de 0,6 cm x 0,6 cm de densidad óptica creciente hasta una densidad óptica máxima de 2,75 en la capa marcable por láser aplicada con MCOL1. El láser se utilizó con un nivel de potencia de 1,63 W, una oscilación de pequeña amplitud (dither) de 0,025, una velocidad de barrido de 100 mm/s y una tasa de repetición de impulsos de 1,2 KHz.

15 Se utilizó un segundo láser de semiconductores de bombeo óptico que emitía a 1064 nm (Genesis MX 1064-10000 MTM, de COHERENT) para producir una escala de color azul de cuadrados de 0,6 cm x 0,6 cm de densidad óptica creciente hasta una densidad óptica máxima de 1,32 en la capa marcable por láser aplicada con BCOL1. El láser se utilizó con un nivel de potencia de 2,82 W (21,8 A), una oscilación de pequeña amplitud (dither) de 0,025, una velocidad de barrido de 100 mm/s y una tasa de repetición de impulsos de 1,2 KHz.

20 Se utilizó un tercer láser de semiconductores de bombeo óptico que emitía a 1150 nm (Genesis MX 1154-6000 MTM, de COHERENT) para producir una escala de color amarillo de cuadrados de 0,6 cm x 0,6 cm de densidad óptica creciente hasta una densidad óptica máxima de 1,35 en la capa marcable por láser aplicada con YCOL1. El láser se utilizó con un nivel de potencia de 4,3 W, una oscilación de pequeña amplitud (dither) de 0,025, una velocidad de barrido de 100 mm/s y una tasa de repetición de impulsos de 1,2 KHz.

25 No se observó contaminación del color en las distintas escalas de color. Esto significa que ninguno de los tres láseres ocasionó una formación de color en una capa marcable por láser distinta de aquella para la que estaba destinado. Por ejemplo, el láser de 920 nm no provocó ninguna formación de color azul o amarillo, respectivamente, en las capas marcables por láser aplicadas con BCOL1 e YCOL1.

30 Se utilizó una combinación de dos distintos láseres de semiconductores de bombeo óptico a diferentes longitudes de onda (920 nm, 1064 nm o 1150 nm, láseres y parámetros de exposición como descritos anteriormente) para producir colores mixtos. Con amarillo + azul se obtienen escalas de color verde que tienen una densidad máxima de 1,55. Con amarillo + magenta se obtienen escalas de color rojo que tienen una densidad máxima de 2,53.

35 Tarjetas a 1 color

40 Se obtuvieron los artículos marcables por láser color LMA-2 a LMA-5 recubriendo el lado recubierto con una capa adhesiva de la lámina PET1 descrita anteriormente con los componentes como definidos en la Tabla 6, disueltos en MEK. Las soluciones de recubrimiento se aplicaron en un espesor de recubrimiento húmedo de 90 µm y se secaron a 50°C durante 5 minutos en un horno de circulación.

45 Tabla 6

Componentes	Cantidad/m ²
S-Lec BX35Z	6,50 g
Tinte absorbedor de luz IR – véase la Tabla 7	0,05 mmoles
CLD	4,10 mmoles
AG	5,00 mmoles
HALS	0,048 g
Tego Glide 410	2,00 mg

50 A continuación se laminaron las láminas PET1 recubiertas sobre el núcleo de PETG opaco de un espesor de 500 µm de WOLFEN, en el que el lado recubierto con LMA-2 a LMA-5 de las láminas de PET1 recubiertas quedó enfrente al núcleo opaco blanco. Así se obtuvieron los artículos marcables por láser LMA-2 a LMA-5 de la Tabla 7.

La laminación se llevó a cabo mediante una laminadora Photonex-325 LSI a una temperatura de 130°C y en modo

5 de velocidad 1. Tras la laminación se midió la densidad óptica de los artículos marcables por láser (OD_{MIN}). A continuación se marcó por láser una imagen de prueba de 0,6 cm x 0,6 cm mediante un láser de semiconductores de bombeo óptico que emitía a 1150 nm (Genesis MX 1150-6000 MTM de COHERENT). El láser se utilizó con un nivel de potencia de 4,3 W, una oscilación de pequeña amplitud (dither) de 0,025, una velocidad de barrido de 100 mm/s y una tasa de repetición de impulsos de 1,2 KHz. La densidad óptica se midió en el área marcada por láser (OD_{LM}). En la Tabla 7 se listan los valores OD_{MIN} y OD_{LM} .

Tabla 7

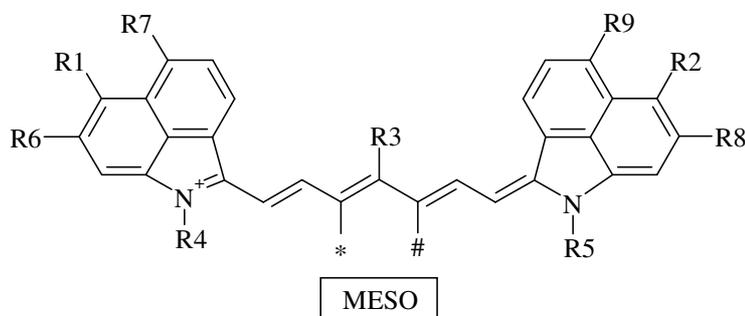
	Tinte absorbedor de luz IR	OD_{MIN}	OD_{LM}
LMA-2 (INV)	D1	0,24	2,00
LMA-3 (COMP)	D2	0,23	0,23
LMA-4 (COMP)	D12	0,20	0,20
LMA-5 (COMP)	D13	0,19	0,19

10 Los resultados en la Table 7 muestran que sólo con los artículos marcables por láser que comprenden el tinte absorbedor de luz IR según la presente invención puede obtenerse un valor OD_{LM} suficientemente elevado.

15

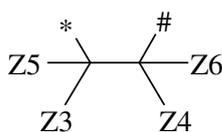
REIVINDICACIONES

1. Tinte absorbedor de rayos infrarrojos que tiene una estructura química según la Fórmula I

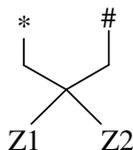


Fórmula I

en la que
MESO se selecciona del grupo que consta de MESO-A, MESO-B y MESO-C,



MESO-A



MESO-B



MESO-C

en los que # y * indican los puntos de enlace de MESO-A, MESO-B y MESO-C en la Fórmula I,
R1 y R2 representan cada uno independientemente un sustituyente que tiene una constante de Hammett para sustituyentes para (σ_p) de menos de 0,25,
R3 representa un sustituyente con σ_p por encima de 0,4,
R6, R7, R8 y R9 representan hidrógeno, o
R6 y R1 conjuntamente o R7 y R1 conjuntamente pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo pentagonal o hexagonal sustituido o no sustituido que incluye un átomo de oxígeno o nitrógeno unido directamente al átomo de carbono portador del grupo R1,
R8 y R2 conjuntamente o R9 y R2 conjuntamente pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo pentagonal o hexagonal sustituido o no sustituido que incluye un átomo de oxígeno o nitrógeno unido directamente al átomo de carbono portador del grupo R2,
R4 y R5 representan cada uno independientemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido,
Z1, Z2, Z3, Z4, Z5 y Z6 representan cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo que comprende 1 a 8 átomos de carbono, un grupo cianuro, un grupo éster que comprende 2 a 8 átomos de carbono, un grupo amida que comprende 3 a 8 átomos de carbono o un grupo arilo que comprende 6 a 14 átomos de carbono, o
Z1 y Z2 pueden representar los átomos necesarios para formar un grupo alicíclico que comprende 5 a 14 átomos de carbono o un grupo heterocíclico que comprende 4 a 14 átomos de carbono,
en el que R1 y R2 representan un grupo alcóxido que comprende 1 a 10 átomos de carbono y R3 representa -SO₂-Y4 en el que Y4 representa un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido, y en el que el tinte absorbedor de rayos infrarrojos tiene un máximo de absorción (λ_{max}) \geq 1150.

2. Material marcable por láser que incluye una capa marcable por láser que está presente como capa autoportante o como capa aplicada sobre un soporte, comprendiendo la capa marcable por láser un tinte absorbedor de rayos infrarrojos tal y como se define en la reivindicación 1.
3. Material marcable por láser según la reivindicación 2, en el que la capa marcable por láser se aplica sobre un soporte de poliéster biaxialmente estirado transparente.
4. Material marcable por láser según la reivindicación 2 ó 3, en el que la capa marcable por láser comprende además un tinte leuco.

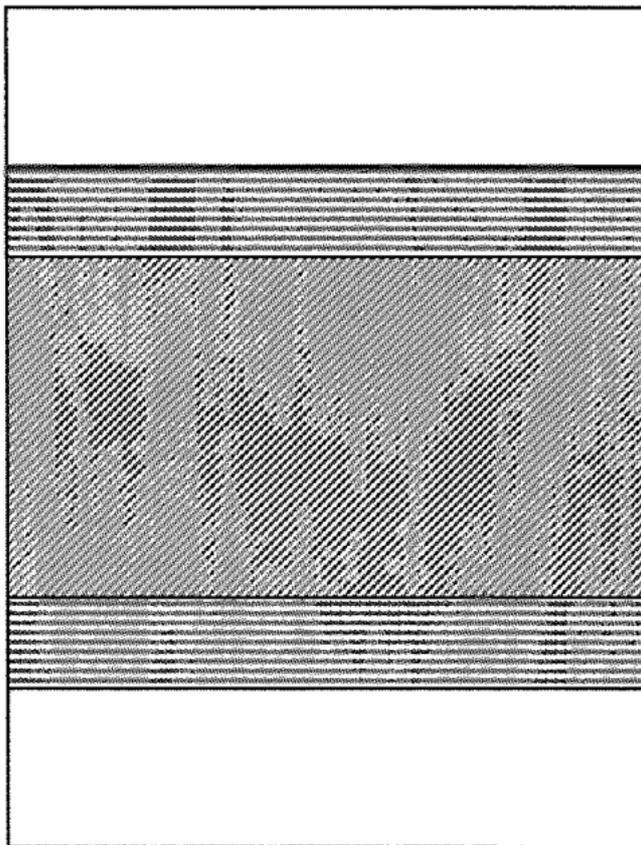
5. Material marcable por láser según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4 que incluye tres capas marcables por láser, conteniendo una primera capa marcable por láser un primer tinte absorbedor de rayos infrarrojos IR-1 que tiene un máximo de absorción en la región infrarroja $\lambda_{\max}(\text{IR-1})$, conteniendo una segunda capa marcable por láser un segundo tinte absorbedor de rayos infrarrojos IR-2 que tiene un máximo de absorción en la región infrarroja $\lambda_{\max}(\text{IR-2})$ y conteniendo una tercera capa marcable por láser un tercer tinte absorbedor de rayos infrarrojos IR-3 que tiene un máximo de absorción en la región infrarroja $\lambda_{\max}(\text{IR-3})$, en el que cada capa marcable por láser comprende un tinte leuco, en el que $\lambda_{\max}(\text{IR-1}) > \lambda_{\max}(\text{IR-2}) > \lambda_{\max}(\text{IR-3})$, y en el que IR-1 es un tinte absorbedor de rayos infrarrojos tal y como se define en la reivindicación 1.
6. Artículo marcable por láser que incluye un soporte de núcleo y un material marcable por láser color según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en el que las una o más capas marcables por láser están presentes entre el soporte de núcleo y el soporte de poliéster biaxialmente estirado transparente.
7. Artículo marcable por láser según la reivindicación 6, en el que el artículo marcable por láser se selecciona del grupo que consta de un pasaporte, una tarjeta de identificación personal y un documento de identificación de producto.
8. Procedimiento para preparar un artículo marcado por láser utilizando tres láseres infrarrojos L-1, L-2 y L-3 que tienen respectivamente una longitud de onda de emisión láser de $\lambda(\text{L-1})$, $\lambda(\text{L-2})$ y $\lambda(\text{L-3})$, comprendiendo este procedimiento los pasos de:
- marcar por láser con el láser infrarrojo L-1 una primera capa marcable por láser que incluye un tinte absorbedor de rayos infrarrojos IR-1 que tiene un máximo de absorción en la región infrarroja $\lambda_{\max}(\text{IR-1})$,
 - marcar por láser con el láser infrarrojo L-2 una segunda capa marcable por láser que incluye un tinte absorbedor de rayos infrarrojos IR-2 que tiene un máximo de absorción en la región infrarroja $\lambda_{\max}(\text{IR-2})$,
 - marcar por láser con el láser infrarrojo L-3 una tercera capa marcable por láser que incluye un tinte absorbedor de rayos infrarrojos IR-3 que tiene un máximo de absorción en la región infrarroja $\lambda_{\max}(\text{IR-3})$, en el que las longitudes de onda de emisión láser cumplen la siguiente condición:
- $$\lambda(\text{L-1}) > \lambda(\text{L-2}) > \lambda(\text{L-3}),$$
- los máximos de absorción del tinte rojo absorbedor de rayos infrarrojos cumplen la siguiente condición:
- $$\lambda_{\max}(\text{IR-1}) > \lambda_{\max}(\text{IR-2}) > \lambda_{\max}(\text{IR-3}), \text{ y}$$
- en el que IR-1 es un tinte absorbedor de rayos infrarrojos tal y como se define en la reivindicación 1.



12

11

Figura 1



21

22

23

22

21

Figura 2