

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 438 148**

51 Int. Cl.:

B41M 5/337 (2006.01)

B41M 5/323 (2006.01)

B41M 5/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2010 E 10193896 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2013 EP 2463110**

54 Título: **Precursor de documento de seguridad**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.01.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**VAN AERT, HUBERTUS;
GEUENS, INGRID;
CALLANT, PAUL y
WAUMANS, BART**

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

ES 2 438 148 T3

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

DESCRIPCIÓN

Precursor de documento de seguridad

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención hace referencia a precursores de documento de seguridad, a métodos para fabricar los precursores de documento de seguridad y a documentos de seguridad que incluyen el precursor de documento de seguridad.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

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

20 Un objetivo fundamental de las 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.

25 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.

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

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

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

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

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

55 En el documento **US 2006/276335 A1** (SONY) se divulga un medio registrador térmico, multicolor, reversible, capaz de registrar y borrar repetidamente imágenes transparentes de alto contraste que no presentan virado de color sin provocar un deterioro del color y un método para registrar sobre el medio registrador.

60 En el documento **EP 2199100 A1** (AGFA) se divulga un laminado de seguridad para obtener un documento de seguridad seguro, que comprende: a) un soporte de tereftalato de polietileno biaxialmente estirado; y b) una capa termosensible aplicada sobre el soporte, en el que la capa termosensible contiene un aglutinante, una sal de plata orgánica sustancialmente insensible a la luz, un agente reductor orgánico y un agente de viraje seleccionado del grupo que consta de ftalimidias, ftalazinonas, benzoxazindionas y naftoxazindionas. También se divulgan métodos para fabricar documentos de seguridad.

65 Entre los aglutinantes adecuados que pueden usarse en el documento **US 4720449** (POLAROID) y en el documento **US 4663518** (POLAROID) se incluyen el alcohol polivinílico, la pirrolidona de polivinilo, la metilcelulosa, el butirato de acetato de celulosa, los copolímeros de estireno y butadieno, el polimetilmetacrilato, los copolímeros de acrilato de

metilo y de etilo, el poliacetato de vinilo, el cloruro de polivinilo y el butiral de polivinilo. Estos aglutinantes se emplean habitualmente en elementos registradores termosensibles debido a su inactividad, es decir, no tienen un efecto adverso sobre la reacción de formación de color. Sin embargo, con estos aglutinantes se han observado frecuentemente problemas de adhesión. La adhesión es un aspecto importante de los documentos de seguridad dado que una mala adhesión permite la deslaminación y, por tanto, la falsificación de la imagen marcada por láser en el documento de seguridad.

Por lo tanto, sería deseable contar con un sistema seguro de marcado por láser en color para producir documentos de seguridad que combine una buena adhesión con una buena calidad de imagen.

RESUMEN DE LA INVENCION

Con el fin de superar los problemas descritos anteriormente, las realizaciones preferidas de la presente invención proporcionan un precursor de documento de seguridad tal y como se define en la **Reivindicación 1**.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método para fabricar precursores de documento de seguridad que tienen una buena calidad de imagen y que son más difíciles de falsificar.

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

Definiciones

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

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

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

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

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

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

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

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

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

"PET" es una abreviatura de teraftalato de polietileno.

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

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

Las definiciones de medidas de seguridad corresponden a las definiciones normales recogidas en el "Glosario de seguridad de los documentos - medidas de seguridad y otros términos técnicos conexos", tal y como fue publicado por

el Consilium del Consejo de la Unión Europea el 25 de agosto de 2008 (Versión: v.10329.02.b.en) en su sitio web: <http://www.consilium.europa.eu/prado/ES/glossaryPopup.html>.

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

10 El término "sustituido", tal y como se utiliza en, por ejemplo, alquilo sustituido, significa que el sustituyente en el grupo alquilo contiene al menos un átomo que es diferente de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno. El sustituyente puede ser un solo átomo (por ejemplo, un átomo de halógeno) o un grupo de átomos que contiene al menos un átomo que es diferente de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno (por ejemplo, un grupo acrilato).

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

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

Documentos de seguridad y precursores

25 El precursor de documento de seguridad de acuerdo con la presente invención tiene al menos una capa formadora de color incolora que incluye al menos:

- a) un absorbedor de luz infrarroja,
- b) un precursor de tinte incoloro, y
- c) un aglutinante polimérico;

30 en el que el aglutinante polimérico es un copolímero que incluye al menos un 90% en peso de un etileno clorado y entre un 1% en peso y un 10% en peso de acetato de vinilo con respecto, en ambos casos, al peso total del aglutinante.

El precursor de documento de seguridad puede además incluir d) un compuesto generador de ácido térmico.

35 La lámina de poliéster puede recubrirse con la(s) capa(s) formadora(s) de color incolora(s) mediante cualquier técnica de recubrimiento convencional, como el recubrimiento por inmersión, el recubrimiento con cuchilla, el recubrimiento por extrusión, el recubrimiento por centrifugación, el recubrimiento en cascada y el recubrimiento por cortina. Preferiblemente, la capa formadora de color incolora se aplica utilizando un dispositivo de recubrimiento en cascada o un dispositivo de recubrimiento en cortina, más preferiblemente sobre la lámina polimérica transparente que incluye una capa adhesiva.

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

45 El precursor de documento de seguridad de acuerdo con la presente invención contiene al menos una capa formadora de color incolora, pero preferiblemente contiene dos, tres o más capas formadoras de color incoloras que contienen distintos absorbedores de luz infrarroja y compuestos formadores de color para producir un documento de seguridad multicolor.

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

55 Preferiblemente, el precursor de documento de seguridad contiene capas formadoras de color incoloras para formar una imagen ciano, magenta y amarilla o para formar una imagen roja, azul y verde, dado que la mayor parte de los sistemas de gestión de color para producir imágenes en color están basados o bien en la reproducción de color CMY o bien en la RGB.

Marcado por láser en color

60 El precursor de documento de seguridad se marca por láser utilizando uno o más láseres infrarrojos. La capa formadora de color incolora incluye un absorbedor de luz infrarroja que es capaz de convertir la radiación infrarroja del láser infrarrojo en calor, lo que activa la reacción de formación de color. Por consiguiente, la longitud de onda de emisión láser del láser infrarrojo coincide preferiblemente con el máximo de absorción del tinte absorbedor de luz infrarroja dentro de un intervalo de ±40 nm, más preferiblemente dentro de un intervalo de ±25 nm.

Preferiblemente, el láser infrarrojo empleado en el método de marcado por láser en color de un precursor de documento de seguridad es un láser de semiconductor de bombeo óptico o un láser de conmutación de Q de estado sólido.

5 En particular, se prefiere un láser de semiconductor porque el dispositivo es compacto y económico. La mayoría de los láseres de semiconductor son diodos láser, los cuales son bombeados con una corriente eléctrica en una región en la que coinciden material semiconductor dopado n y material semiconductor dopado p. Sin embargo, también existen láseres de semiconductor de bombeo óptico en los que la luz de bombeo absorbida genera portadoras. Los láseres de semiconductor de bombeo óptico presentan la ventaja de tener una flexibilidad de longitud de onda única que es diferente de la de cualquier otro láser basado en el estado sólido. La longitud de onda de salida en el infrarrojo cercano fundamental viene determinada por la estructura del chip de ganancia (por ejemplo, el semiconductor InGaAs) y puede ponerse en cualquier punto entre 920 nm aproximadamente y 1150 nm aproximadamente. Esto permite una correspondencia perfecta en la longitud de onda de emisión láser y el máximo de absorción del tinte absorbedor de luz infrarroja.

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

25 Los láseres infrarrojos son fáciles de conseguir. Un ejemplo de láser de conmutación de Q de estado sólido es el láser Matrix™ 1064 de COHERENT, que emite a 1064 nm y es capaz de generar una potencia media de 7 W a una frecuencia de repetición de impulsos de 10 kHz.

Precusores de tinte incoloros

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

30 Preferiblemente, el precursor de tinte incoloro se encuentra presente en la capa formadora de color incolora en una cantidad de 0,5 a 5,0 g/m², más preferiblemente en una cantidad de 1,0 a 3,0 g/m².

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

1. Fragmentación de un precursor de tinte incoloro

40 El mecanismo de reacción puede representarse como sigue:



45 en el que FG representa un grupo de fragmentación.

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

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

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

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



65 en el que FG representa un grupo de fragmentación.

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

5

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

El mecanismo de reacción puede representarse como sigue:

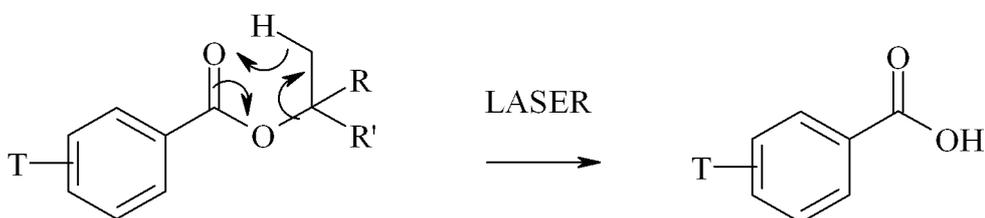
10



en el que FG representa un grupo de fragmentación.

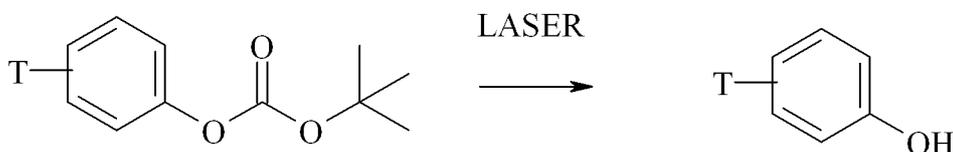
15

Un compuesto de donante de hidrógeno H-FG preferido incluye un grupo éster como parte de su estructura química (el resto del compuesto está representado por el grupo T), que forma un grupo ácido carboxílico por calentamiento por láser:



20

Un precursor de donante de hidrógeno más preferido incluye un grupo carbonato, por ejemplo, un grupo tBOC, como parte de su estructura química (el resto del compuesto está representado por el grupo T), que forma un grupo fenol por calentamiento por láser:

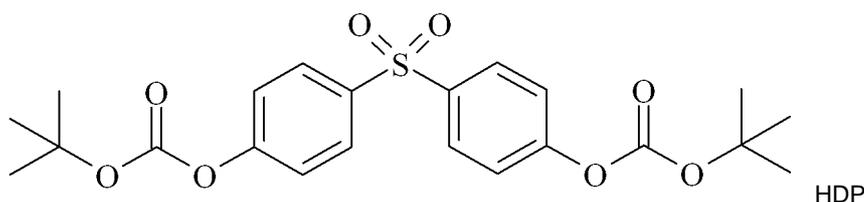


25

En la página 8 del documento **EP 605149 A** (JUJO PAPER) se dan grupos carbonatos preferidos. En una realización preferida, el compuesto donante de H-FG contiene 2 grupos carbonato.

El compuesto donante de H-FG más preferido es:

30



En la página 31 del documento **EP 605149 A** (JUJO PAPER) se da la síntesis del compuesto HDP (CASRN 129104-70-7) para el compuesto (19).

35

Además del donante de hidrógeno (donante de H), la fragmentación del compuesto donante de H-FG anterior también da lugar a la formación de un compuesto que tiene un punto de fusión más bajo que la temperatura ambiente (20°C). En la presente invención, la formación de compuesto así se emplea como medida de seguridad adicional. Tras producirse un documento de seguridad por el método de marcado por láser en color de acuerdo con la presente invención, en el que se emplea una lámina de poliéster biaxialmente estirada como capa superpuesta, el compuesto que tiene una temperatura de fusión más baja que la temperatura ambiente perturbará un segundo marcado por láser (falsificación del documento de seguridad) debido a la formación de ampollas visibles en las áreas marcadas por láser.

40

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

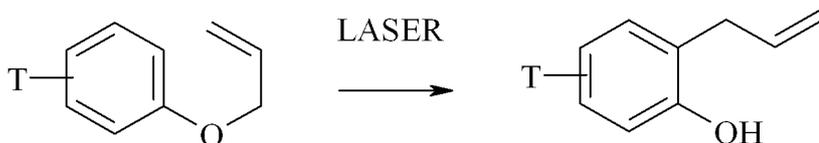
45

El mecanismo de reacción puede representarse como sigue:



en el que RG representa un grupo de reordenamiento.

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



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

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

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

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

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

Absorbedores de luz infrarroja

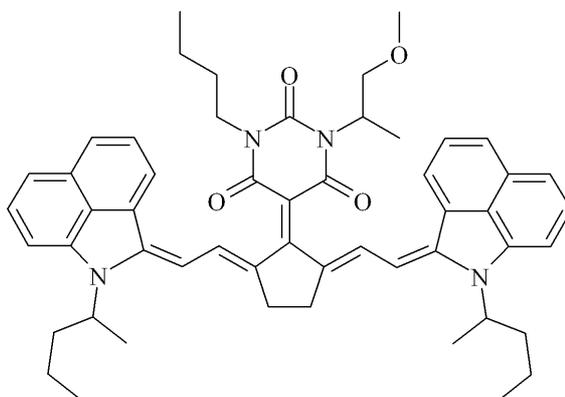
El absorbedor de luz infrarroja usado en la capa formadora de color incolora del precursor de documento de seguridad de acuerdo con la presente invención puede ser un tinte absorbedor de luz infrarroja, un pigmento orgánico absorbedor de luz infrarroja y un pigmento inorgánico absorbedor de luz infrarroja, pero el absorbedor de luz infrarroja es preferiblemente un tinte absorbedor de luz infrarroja.

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

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

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

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



IR-1

5

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

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

Compuestos generadores de ácido térmico

- 15 La fragmentación de un precursor de tinte incoloro en la capa formadora de color incolora del precursor de documento de seguridad puede ser catalizada o amplificada por ácidos y agentes generadores de ácido.

- 20 Los agentes generadores de ácido poliméricos basados en los compuestos polimerizables etilénicamente insaturados A-(1) a A-(52) divulgados en el documento **US 6100009** (FUJI), e incorporados aquí como referencia específica, pueden ser agentes generadores de ácido térmicos adecuados.

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

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

Aglutinantes poliméricos

- 30 El aglutinante polimérico de la al menos una capa formadora de color incolora en el precursor de documento de seguridad de acuerdo con la presente invención es un copolímero que incluye al menos 90% en peso de un etileno clorado y de 1% en peso a 10% en peso de acetato de vinilo con respecto a, en ambos casos, al peso total del aglutinante.

- 35 En una realización preferida, el aglutinante polimérico incluye cloruro de vinilo como el etileno clorado.

En una realización más preferida, el etileno clorado en el aglutinante polimérico consiste en cloruro de vinilo.

- 40 El aglutinante polimérico del precursor de documento de seguridad de acuerdo con la presente invención incluye preferiblemente al menos 90% en peso de cloruro de vinilo, más preferiblemente al menos 93% en peso de cloruro de vinilo.

- 45 El aglutinante polimérico del precursor de documento de seguridad de acuerdo con la presente invención incluye preferiblemente al menos 4% en peso de acetato de vinilo, más preferiblemente al menos 90% en peso de cloruro de vinilo y al menos 4% en peso de acetato de vinilo, porque esto da lugar a densidades ópticas mínimas más bajas.

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

- 50 En la realización más preferida, la capa formadora de color incolora en el método de marcado por láser en color de un precursor de documento de seguridad de acuerdo con la presente invención incluye la 4,4'-bis-(terc-butoxicarbonilo)-

difenilsulfona como precursor de donante de hidrógeno y la lactona de cristal violeta como el precursor de tinte formador de color incoloro y un copolímero que incluye al menos 90% en peso de un cloruro de vinilo y de 1% en peso a 10 % en peso de acetato de vinilo con respecto a, en ambos casos, al peso total del aglutinante.

5 Láminas de poliéster biaxialmente estiradas transparentes

En la presente invención, la capa formadora de color incolora que contiene un absorbedor de luz infrarroja, un aglutinante polimérico y un compuesto formador de color está aplicada sobre una lámina de poliéster biaxialmente estirada, preferiblemente sobre una lámina de tereftalato de polietileno biaxialmente estirada, opcionalmente dotadas ambas de una capa adhesiva.

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

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

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

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

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

Para cumplir con el formato especificado por la norma ISO 7810 para documentos de seguridad, la lámina de poliéster o de PET-C transparente biaxialmente estirada y el soporte tienen un espesor de entre aproximadamente 6 µm y aproximadamente 250 µm, más preferiblemente de entre aproximadamente 10 µm y aproximadamente 150 µm, y lo más preferiblemente de entre aproximadamente 20 µm y aproximadamente 100 µm.

Soportes poliméricos

El soporte polimérico puede ser transparente, traslúcido u opaco, pero es preferiblemente un soporte opaco. La ventaja de un soporte opaco, preferiblemente de color blanco, es que cualquier información sobre el documento de seguridad es más fácilmente legible y que una imagen en color es más atractiva al tener un fondo blanco.

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

Los soportes poliméricos 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, poliiimidias, poliolefinas, poliacetales de vinilo, policloruros de vinilo, poliéteres y polisulfoamidas.

5 Como soporte polimérico también puede utilizarse papel sintético, por ejemplo, papel sintético Synaps™ de Agfa-Gevaert NV.

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

15 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, puede emplearse una capa adhesiva para mejorar la adherencia de las capas, las láminas y/o los laminados al soporte.

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

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

30 En una realización del precursor de documento de seguridad de acuerdo con la presente invención, el soporte es un cloruro de polivinilo opacificado, un policarbonato opacificado o un poliéster opacificado.

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

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

45 En el documento **US 2008238086** (AGFA), por ejemplo, se han descrito métodos para obtener sustratos opacos de tereftalato de polietileno y películas biaxialmente orientadas a partir de los mismos.

Capas adhesivas

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

55 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/metacrilato/ácido itacónico.

60 La aplicación de capas adhesivas es bien conocida en la técnica de fabricación de soportes de poliéster para películas fotográficas de haluro de plata. La preparación de capas adhesivas de este tipo se divulga, por ejemplo, en los documentos **US 3649336** (AGFA) y **GB 1441591** (AGFA).

65 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.

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

Disolventes orgánicos

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

15 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 incolora, un buen equilibrio entre el secado rápido de la(s) capa(s) formadora(s) de color incolora(s) y el riesgo de incendio o de explosión, permitiendo así elevadas velocidades de recubrimiento.

Otras medidas de seguridad

20 Se utilizan diversos métodos de seguridad para evitar falsificaciones de documentos de identificación. Una solución consiste en la superposición de líneas o guiloches sobre una imagen de identificación, tal como una fotografía. De esta manera, si se imprime cualquier material con posterioridad, los guiloches 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.

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

35 Una combinación del documento de seguridad de acuerdo con la presente invención con una de las medidas de seguridad anteriores aumenta la dificultad de falsificación del documento.

Ejemplos

Materiales

40 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.

45 **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.

50 **PEA** es Tospearl 120 de Momentive Performance Materials.

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.

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

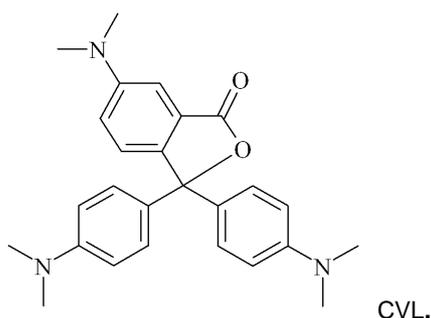
MEK es una abreviatura utilizada para metil etil cetona.

UCAR es una abreviatura utilizada para una solución al 25% en peso en MEK de UCAR™ VAGD.

Baysilon es una solución al 1% en peso en MEK del aceite de silicona Baysilon™ Lackadditive MA, disponible a través de BAYER.

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

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



S-Lec™ BL5 HP Z es un polímero de acetal de polivinilo preparado por acetalización de un copolímero de alcohol vinílico y de acetato de vinilo con butiraldehído, fabricado por Sekisui, Japón.

5 **Elvacite™ 2010** es una clase de polimetilmetacrilato, disponible a través de Lucite International, USA.

CAB 381-2 es una clase de butirato de acetato de celulosa, preparada por Eastman Chemical y disponible a través de Barentz.

Vinnol™ E15/48A es un copolímero hidroxilado de 84% en peso de cloruro de vinilo y 16% en peso de ésteres de ácido acrílico (acrilato de 2-hidroxipropilo), disponible a través de Wacker AG.

10 **UCAR™ VAGC** es un terpolímero hidroxilado de peso molecular medio que se compone de 81% de cloruro de vinilo, 4% de acetato de vinilo y 15% de un acrilato de hidroxialquilo (acrilato de 2-hidroxipropilo), disponible a través de Dow Chemical.

Vinnol™ H40/43 es un copolímero de 66% en peso de cloruro de vinilo y 34% en peso de acetato de vinilo, disponible a través de Wacker AG.

15 **Vinnol™ H40/60** es un copolímero de 61% en peso de cloruro de vinilo y 39% en peso de acetato de vinilo, disponible a través de Wacker AG.

Solvin™ 250SB es un copolímero de cloruro de vinilo y de acetato de vinilo, disponible a través de Solvin SA, Bélgica.

Ixan™ SGA1 es un copolímero de 46% de cloruro de vinilideno, 46% de cloruro de vinilo, 3% de anhídrido maleico y 1% de acrilonitrilo, disponible a través de Solvin SA, Bélgica.

20 **Vinnol™ H11-59** es un copolímero de 89% en peso de cloruro de vinilo y 11% en peso de acetato de vinilo, disponible a través de Wacker AG.

Vinnol™ H14/36 es un copolímero de 86% en peso de cloruro de vinilo y 14% en peso de acetato de vinilo, disponible a través de Wacker AG.

25 **Ucar™ VYHH** es un copolímero de alto peso molecular de 86% de cloruro de vinilo y 14% de acetato de vinilo, disponible a través de Dow Chemical.

Vinnol™ H15/50 es un copolímero de 85% en peso de cloruro de vinilo y 15% en peso de acetato de vinilo, disponible a través de Wacker AG.

Solbin™ MFK es un copolímero de 90% de cloruro de vinilo, 7% de acetato de vinilo y 3% de ácido acrílico, disponible a través de Nissin Chemical Industry Co., Japón.

30 **Solbin™ M5** es un copolímero de 85% de cloruro de vinilo, 14% de acetato de vinilo y 1% de un ácido dicarboxílico, disponible a través de Nissin Chemical Industry Co., Japón.

UCAR™ VAGD es un copolímero de peso molecular medio de 90% de cloruro de vinilo, 4% de acetato de vinilo y 6% de alcohol vinílico, disponible a través de Dow Chemical.

35 **Solbin™ AL** es un copolímero de 93% de cloruro de vinilo, 2% de acetato de vinilo y 5% de alcohol vinílico disponible a través de Nissin Chemical Industry Co., Japón.

Solbin™ A es un copolímero de 92% de cloruro de vinilo, 3% de acetato de vinilo y 5% de alcohol vinílico disponible a través de Nissin Chemical Industry Co., Japón.

Solvin™ 561SF es un copolímero de cloruro de vinilo y de acetato de vinilo que comprende 6% de acetato de vinilo, disponible a través de Solvin SA, Bélgica.

40 **DMF** es dimetilformamida.

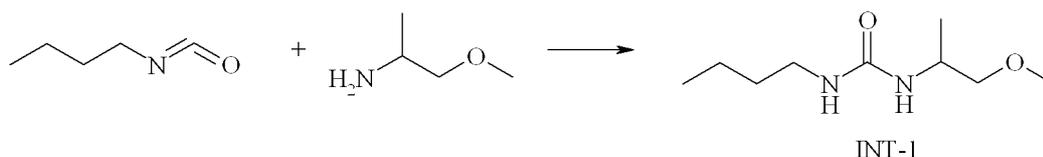
DMA es dimetilacetamida.

THF is tetrahidrofurano.

IR-1 es una solución al 0,15% en peso en MEK del tinte absorbedor de luz infrarroja CASRN 223717-84-8 y se preparó tal y como se describe más adelante.

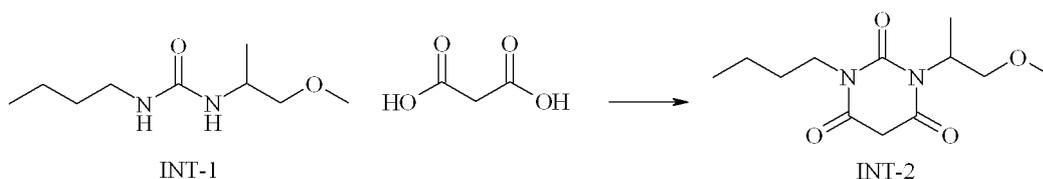
45 La síntesis del intermedio INT-5 se llevó a cabo en modo de cascada sin purificación de los intermedios INT-1, INT-2, INT-3 y INT-4, tal y como se describe más adelante:

50 **Intermedio INT-1**



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

Intermedio INT-2



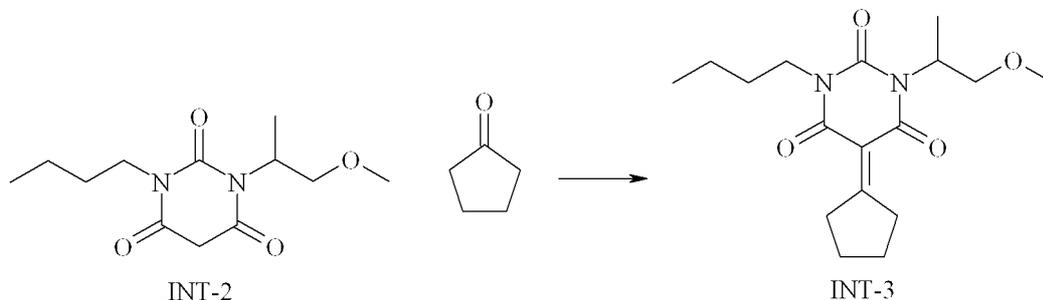
10

15

20

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

Intermedio INT-3

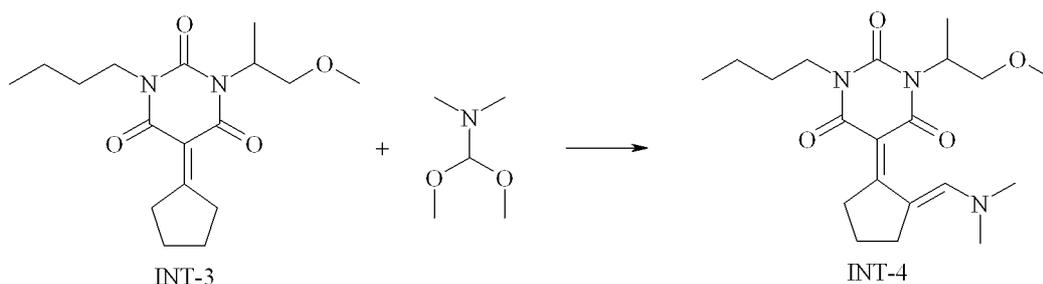


25

30

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

Intermedio INT-4

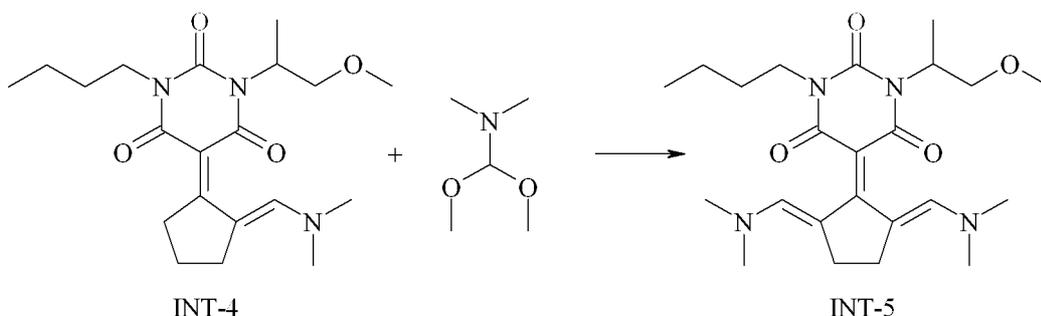


35

A la solución de tolueno de INT-3 se le añadió ácido acético (1,00 eq.) a temperatura ambiente. Bajo una manta de

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

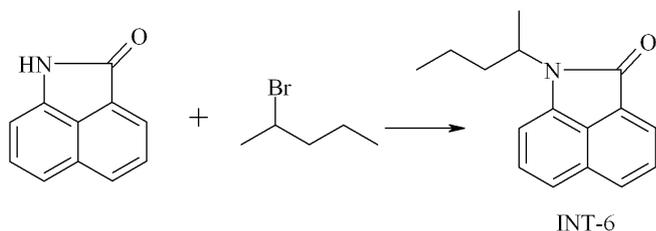
5

Intermedio INT-5

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

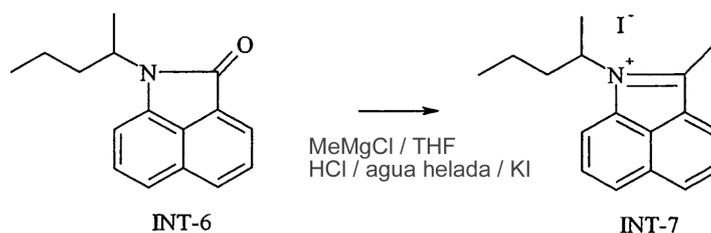
15

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

20 **Intermedio INT-6**

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

30

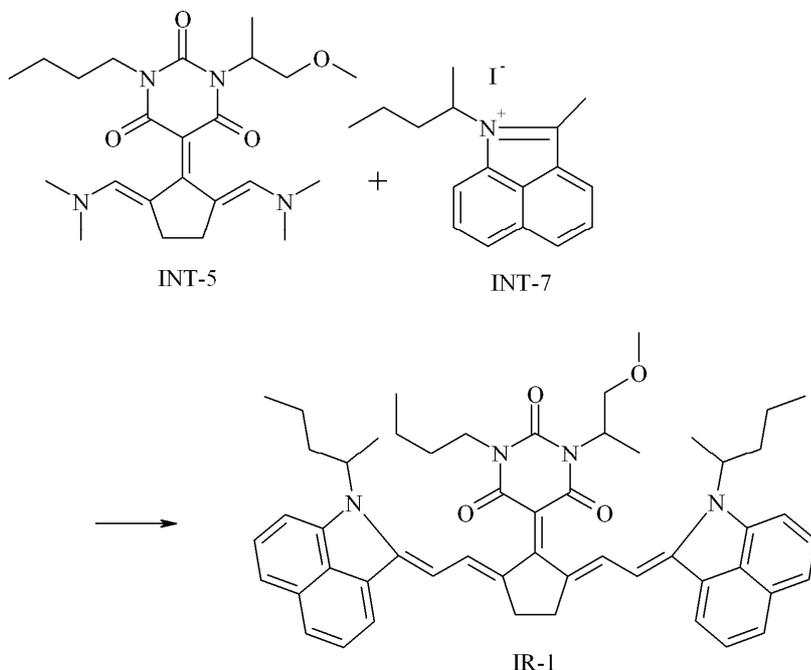
35 **Intermedio INT-7**

40 A una solución de INT-6 (1,00 eq.) en THF (100 ml/mol) a temperatura ambiente se le añadió cloruro de magnesio de metilo (1,28 eq.) durante 45 minutos (55 - 60°C) bajo una manta de nitrógeno. Tras agitarse durante 1 hora a 55°C, la

mezcla de reacción se añadió a una mezcla de HCl (3,9 eq.) en agua helada (3,66 kg/mol). Después de eliminar el THF por destilación, la solución acuosa se filtró y se añadió a una solución de KI (2,00 eq.) en agua (2,1 l/mol). Después de cristalizar, el producto crudo INT-7 se filtró y se lavó consecutivamente con agua (2,55 l/mol) y acetato de etilo (2,55 l/mol) y se secó a 40°C. Rendimiento: 76%.

5

Absorbedor de luz infrarroja IR-1



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

15 Rendimiento: 92 %.

Métodos de medición

1. Densidad óptica

20

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

2. Adhesión

25

La adhesión se evaluó según el método que se describe en ISO 10373-1:1998 - 5.3 Resistencia al pelado ("Peel strength"). Se utilizaron las siguientes condiciones:

30

- Humedad relativa 50% a 23°C
- Célula de medición 500 N
- Velocidad de 300 mm/min
- Anchura de 10 mm

35

La norma establecida en ISO 10373-1 es de $\geq 3,5$ N/cm. En la presente solicitud, la adhesión se considera excelente ("OK") cuando la resistencia al pelado tiene un valor de ≥ 6 N/cm. En otro caso, la adhesión se considera insuficiente ("NOK").

Ejemplo 1

40

Este ejemplo ilustra que puede obtenerse una buena formación de color y calidad de imagen y una buena adhesión usando un precursor de documento de seguridad que contiene un aglutinante polimérico de acuerdo con la presente invención.

Preparación de la lámina PET-C PET1

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

Tabla 1

Componentes de SUB-1	% en peso
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

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

15 Preparación de la capa formadora de color incolora

Todas las composiciones de recubrimiento COL-1 a COL-19 se prepararon de la misma manera, mezclando los componentes según la Tabla 2 mediante un *dissolver* (aparato de dispersión a alta velocidad), pero usando el polímero POL tal y como se indica en la Tabla 3.

20

Tabla 2

Componentes de COL-1	% en peso
Baysilon	1,20
MEK	6,71
Polímero POL	56,96
IR-1	29,20
HDP	3,08
CVL	2,85

Tabla 3

25

Composición de recubrimiento	Polímero POL
COL-1	S-Lec™ BL5 HP Z
COL-2	Elvacite™ 2010
COL-3	CAB 381-2
COL-4	Vinnol™ E15/48A
COL-5	UCAR™ VAGC
COL-6	Vinnol™ H40/43
COL-7	Vinnol™ H40/60
COL-8	Solvin™ 250SB

COL-9	Ixan™ SGA1
COL-10	Vinnol™ H11-59
COL-11	Vinnol™ H14/36
COL-12	Ucar™ VYHH
COL-13	Vinnol™ H15/50
COL-14	Solbin™ MFK
COL-15	Solbin™ M5
COL-16	UCAR™ VAGD
COL-17	Solbin™ AL
COL-18	Solbin™ A
COL-19	Solvin™ 561SF

El soporte de PET-C PET1 dotado de una capa adhesiva se recubrió con cada composición de recubrimiento COL-1 a COL-19 mediante un aplicador de película Bird Elcometer (de ELCOMETER INSTRUMENTS) en un espesor de recubrimiento de 100 µm y se secó posteriormente durante 2 minutos a 20°C sobre el aplicador de película y durante otros 15 minutos en un horno a 75°C para producir las películas de seguridad SF-1 a SF-19.

Preparación de precursores de documento de seguridad

A continuación, las películas de seguridad SF-1 a SF-19 se laminaron sobre un núcleo de PETG opaco de 500 µm de espesor de WOLFEN para obtener los precursores de documento de seguridad SDP-1 a SDP-19. La laminación se llevó a cabo mediante una laminadora de plancha Oasys OLA6/7 con los siguientes ajustes: LPT = 115°C, LP = 40, Hold = 210 s, HPT = 115°C, HP = 40 y ECT = 50°C.

Evaluación y resultados

Después de la laminación, por medio de un láser RSM PowerLine E de Rofin (10 W) con unos ajustes de 33 Amp y 44 kHz, se marcó por láser sobre los precursores de documento de seguridad SDP-1 a SDP-19, a través de la lámina de PET-C, una imagen de prueba que contenía una escala con distintos valores de gris (diez cuadrados de 7 x 9 mm).

Se determinaron para todas las muestras la adhesión, la densidad óptica mínima D_{\min} del cuadrado no marcado por láser y la densidad óptica máxima. El valor ΔD es la diferencia entre D_{\max} y D_{\min} y es indicativo del número de valores de gris que pueden obtenerse. Cuanto mayor sea ΔD , más valores de gris habrá y, por tanto, mejor será la calidad de imagen. Para obtenerse una buena calidad de imagen se requiere un ΔD de al menos 0,75 y un D_{\min} inferior a 0,50, preferiblemente inferior a 0,35. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

Muestra marcada por láser	% en peso etileno clorado	% en peso acetato de vinilo	Adhesión	D_{\min}	D_{\max}	ΔD
SDP-1	0	1,4	NOK	0,32	0,32	0,00
SDP-2	0	0	NOK	0,22	0,22	0,00
SDP-3	0	0	NOK	0,28	0,28	0,00
SDP-4	84	0	OK	0,48	0,94	0,46
SDP-5	80	20	OK	0,39	0,88	0,49
SDP-6	66	34	NOK	0,25	0,62	0,37
SDP-7	61	39	NOK	0,53	0,84	0,31
SDP-8	100	0	NOK	0,25	1,18	0,93
SDP-9	92	0	OK	0,53	1,08	0,55
SDP-10	89	11	NOK	0,23	1,31	1,08

ES 2 438 148 T3

SDP-11	86	14	NOK	0,25	0,78	0,53
SDP-12	86	14	NOK	0,25	1,16	0,91
SDP-13	85	15	NOK	0,25	1,08	0,83
SDP-14	89	6,5	OK	0,54	1,31	0,77
SDP-15	85	14	NOK	0,34	1,24	0,90
SDP-16	90	4	OK	0,33	1,16	0,83
SDP-17	93	2	OK	0,40	1,17	0,77
SDP-18	92	3	OK	0,42	1,23	0,81
SDP-19	93	7	OK	0,24	1,14	0,90

Debería ser evidente a partir de la Tabla 4 que sólo los precursores de documento de seguridad SDP-16 a SDP-19 que contienen un aglutinante polimérico de acuerdo con la presente invención tienen una buena calidad de imagen y una buena adhesión.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un precursor de documento de seguridad que incluye por orden:
 - a) al menos una lámina de poliéster biaxialmente estirada transparente,
 - b) al menos una capa formadora de color incolora que contiene al menos un absorbedor de luz infrarroja, un precursor de tinte incoloro y un aglutinante polimérico, y
 - c) un soporte polimérico,
 en el que el aglutinante polimérico es un copolímero que incluye al menos un 90% en peso de un etileno clorado y entre un 1% en peso y un 10% en peso de acetato de vinilo con respecto, en ambos casos, al peso total del aglutinante.
- 10 2. Precursor de documento de seguridad según la reivindicación 1 que incluye cloruro de vinilo como el etileno clorado.
- 15 3. Precursor de documento de seguridad según la reivindicación 2, en el que el aglutinante polimérico incluye al menos un 90% en peso de cloruro de vinilo.
- 20 4. Precursor de documento de seguridad según la reivindicación 2 ó 3, en el que el aglutinante polimérico incluye al menos un 4% en peso de acetato de vinilo.
- 25 5. Precursor de documento de seguridad según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el absorbedor de luz infrarroja es un tinte absorbedor de luz infrarroja.
- 30 6. Precursor de documento de seguridad según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el precursor de tinte incoloro es un tinte leuco incoloro.
- 35 7. Precursor de documento de seguridad según la reivindicación 6, que incluye además un precursor de donante de hidrógeno.
- 40 8. Precursor de documento de seguridad según la reivindicación 7, que contiene 4,4'-bis(terc-butoxicarbonilo) difenilsulfona como precursor de donante de hidrógeno y lactona de cristal violeta como tinte leuco incoloro.
- 45 9. Precursor de documento de seguridad según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que contiene circuitos electrónicos.
- 50 10. Precursor de documento de seguridad según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la lámina de poliéster biaxialmente estirada transparente es una lámina de tereftalato de polietileno biaxialmente estirada transparente.
- 55 11. Documento de seguridad que incluye el precursor de documento de seguridad según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Documento de seguridad según la reivindicación 11, en el que el documento de seguridad se selecciona del grupo que consta de un pasaporte, una tarjeta de identificación personal y un documento de identificación de producto.
13. Documento de seguridad según la reivindicación 12, en el que el documento de identificación de producto se fija al material de embalaje del producto o al propio producto.
14. Método para fabricar un precursor de documento de seguridad que consiste en recubrir una lámina de poliéster biaxialmente estirada transparente con al menos una capa formadora de color incolora que contiene al menos un absorbedor de luz infrarroja, un precursor de tinte incoloro y un aglutinante polimérico, en el que el aglutinante polimérico es un copolímero que incluye al menos un 90% en peso de un etileno clorado y entre un 1% en peso y un 10% en peso de acetato de vinilo con respecto, en ambos casos, al peso total del aglutinante.
15. Método según la reivindicación 14, en el que el aglutinante polimérico incluye al menos un 90% en peso de cloruro de vinilo.