



Europäisches
Patentamt
European
Patent Office
Office européen
des brevets



(11)

EP 2 349 733 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Nach dem Einspruchsverfahren

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:
27.09.2017 Patentblatt 2017/39

(51) Int Cl.:
B41M 5/24 (2006.01) **B41M 7/00 (2006.01)**
B42D 25/00 (2014.01) **B41M 3/14 (2006.01)**

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
20.03.2013 Patentblatt 2013/12

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2009/007269

(21) Anmeldenummer: **09778880.6**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2010/046042 (29.04.2010 Gazette 2010/17)

(22) Anmeldetag: **10.10.2009**

(54) ID-KARTEN MIT BLOCKIERTER LASERGRAVURBESCHREIBBARKEIT

ID CARDS WITH BLOCKED LASER ENGRAVING WRITABILITY

CARTES ID À BLOCAGE D'INSCRIPTIBILITÉ PAR GRAVURE LASER

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL
PT RO SE SI SK SM TR**

• **TZIOVARAS, Georgios**
42275 Wuppertal (DE)
• **POPHUSEN, Dirk**
51467 Bergisch Gladbach (DE)

(30) Priorität: **23.10.2008 EP 08018547**

(74) Vertreter: **Levpat**
c/o Covestro AG
Alfred-Nobel-Straße 10
40789 Monheim am Rhein (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.08.2011 Patentblatt 2011/31

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A2- 0 232 502 **WO- -03//055638**
WO-A1-03/055638 **WO-A1-94//15319**
DE-B3-102007 024 298 **US-A1- 2004 198 858**

• **RANKL W. ET AL:** 'Handbuch der Chipkarten', Bd.
5. AUF., August 2008, CARL HANSER VERLAG,
MÜNCHEN Seiten 42 - 45

(73) Patentinhaber: **Covestro Deutschland AG**
51373 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
• **PUDLEINER, Heinz**
47800 Krefeld (DE)
• **YESILDAG, Mehmet-Cengiz**
51377 Leverkusen (DE)

Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung sind Schichtaufbauten für lasergravurbeschreibbare ID-Karten, welche eine zusätzliche Schicht aufweisen, die nach der Lasergravur auf den Kartenkörper aufgebracht wird und das nachträgliche Beschreiben der Karte mittels Lasergravur und damit Verfälschen der enthaltenen Identifikationsinformationen einschränkt bzw. vollständig verhindert, sowie ein Verfahren zur Blockierung der Lasergravurbeschreibbarkeit von lasergravurbeschriebenen Schichtaufbauten.

[0002] Das Beschreiben von Kunststofffolien mittels Lasergravur ist ein wichtiger Schritt bei der Herstellung von Folienverbunden. Derartige Folienverbunde spielen z.B. eine große Rolle für Identifikationsdokumente wie Pässe, Ausweise, ID-Karten oder Kreditkarten. Das schwarz/weiß Personalisieren von Karten mittels Lasergravur, d.h. das Aufbringen von Schriftzügen oder Abbildungen wie schwarz/weiß-Fotos ist allgemein bekannt. Im Allgemeinen zeichnet sich das Personalisieren mittels Lasergravur insbesondere durch seine hohe Fälschungssicherheit aus. Das Bild entsteht im Inneren der Karte, so dass ein Entfernen des Bildes und Erstellung eines neuen Bildes nicht möglich ist. Ein Trennen der Karten in ihre einzelnen Schichten, um an die LaserSchicht zu gelangen, ist bei Karten, welche vollständig aus Polycarbonat hergestellt werden, nicht möglich.

[0003] Kunststoffkarten werden typischerweise durch Lamination von mehreren Folien hergestellt. Um die Personalisierung der Karte mittels Lasergravur durchführen zu können, werden mit Lasersensiblen Additiven ausgerüstete Folien vollflächig in den äußersten Lagen des mehrschichtigen Kartenaufbaus einlaminiert.

[0004] Nach der Lamination der Kartenkörper werden die persönlichen Daten in Form von Textinformation und/oder Bildinformation in die Karte eingelaseret, d.h. eingeschmolzen. Danach bleibt die mit Laser-Additiven beladene Folienbeschicht aber weiter aktiv und kann auch noch nachträglich mit weiteren Daten bestückt und damit inhaltlich verändert werden. Diese Möglichkeit eröffnet das Potential der nachträglichen Fälschung von Identifikationsdokumenten - nachstehend ID-Dokumente genannt - durch Hinzufügen von Daten und Bildinformationen.

[0005] WO 2003/055638 offenbart ein Identifikations-Dokument, in das in eine lasergravierbare Schicht mittels Lasergravur Sicherheitsinformationen eingebracht werden, wobei es sich um eine Deckschicht, d.h. die Oberfläche des Identifikationsdokuments, handelt. Eine dort beschriebene zusätzliche Schicht dient zwar dem Schutz der aufgedruckten und möglicherweise auch eingelassenen Information, jedoch handelt es sich dabei um einen Schutz vor mechanischer Beschädigung durch Abrieb oder Verkratzen.

[0006] US 2004/0198858 A1 beschreibt einen laserbeschreibbaren Schichtaufbau, der auch eine für Laserstrahlung, d.h. IR-Strahlung undurchlässige Laminatschicht enthalten kann. Über die Zusammensetzung dieser Laminatschicht ist allerdings keinerlei weitere Information offenbart.

[0007] DE 10 2007 024298 B3 offenbart einen Mehrschichtaufbau für Sicherheitsdokumente, in welchen gegebenenfalls lasergeneriert lumineszierende Informationen in dafür geeignete Schichten eingebracht werden und zusätzlich eine laserbeschreibbare Metallisierungsschicht sowie eine Kratzschutzversiegelung vorgesehen sind.

[0008] Es bestand demnach Bedarf, das nachträgliche Bestücken solcher mehrschichtigen Folienverbunde mit Informationen mittels Lasergravur zu blockieren oder zumindest stark einzuschränken und so die Fälschungssicherheit von Sicherheitsdokumenten, vorzugsweise ID-Dokumenten, zu erhöhen.

[0009] Die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde lag, bestand demnach darin, mehrschichtigen Folienverbunde aufzufinden, in denen die nachträgliche Beschreibbarkeit mittels Lasergravur stark vermindert oder vollständig blockiert ist.

[0010] Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass ein lasergravurbeschriebener Schichtaufbau nach der Beschriftung mittels Lasergravur mit wenigstens einer teil- oder vollflächigen IR-Strahlung reflektierenden oder absorbierenden Deckschicht versehen wird, wobei die teil- oder vollflächige IR-Strahlung reflektierende oder absorbierende Deckschicht wenigstens ein IR-absorbierendes Additiv enthält oder aus einem Mehrschichtaufbau besteht.

[0011] In US 2005/0259326A1 ist die Verwendung von multilagigen optischen Folien, die IR-Licht reflektieren, in Karten beschrieben. Die IR-Reflektionsschichten werden innerhalb des Folienverbundes, d.h. zwischen wenigstens zwei weiteren Polymerschichten in der Karte angeordnet, um eine Kartenerkennung mittels Reflektion von IR-Strahlung zu ermöglichen. Dabei handelt es sich um sogenannte VLT (visible light transmissive) Karten. Ein Einsatz von IR-reflektierenden Folien als Deckschichten zur Blockierung der Lasergravurbeschreibbarkeit wird in dieser Anmeldung nicht beschrieben.

[0012] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein lasergravurbeschriebener Schichtaufbau enthaltend wenigstens eine mittels Lasergravur beschriftbare ausgerüstete thermoplastische Kunststoffschicht und eine teil- oder vollflächige IR-Strahlung reflektierende oder absorbierende Deckschicht, wobei die teil- oder vollflächige IR-Strahlung reflektierende oder absorbierende Deckschicht wenigstens ein IR-absorbierendes Additiv enthält und wobei es sich bei dem IR-absorbierenden Additiv in der Deckschicht um solche, die aus den Stoffklassen der Azo-, Azomethin-, Methin-Anthrachinon-, Indanthron-, Pyranthrone-, Flavanthrone-, Benzanthrone-, Phtalocyanin-, Pervlen-, Dioxazin-, Thioindigo-Isoindolin-Isoindolinon-, Chinacridon-, Pyrrolopyrrol- oder Chinophtalonpigmente sowie Metallkomplexe von Azo-, Azomethin- oder Methinfarbstoffen oder Metallsalzen von Azoverbindungen ausgewählt sind, handelt. Ebenfalls Ge-

genstand der Erfindung ist ein lasergravurbeschrifteter Schichtaufbau enthaltend wenigstens eine mittels Lasergravur beschriftbar ausgerüstete thermoplastische Kunststoffschicht und eine teil- oder vollflächige IR-Strahlung reflektierende oder absorbierende Deckschicht, wobei die teil- oder vollflächigen IR-Strahlung reflektierende oder absorbierende Deckschicht aus einem Mehrschichtaufbau besteht, die ein mehrschichtiger optischer Interferenzfilm ist.

[0013] Die Beschriftung von Kunststoff-Folien mittels Lasergravur wird in der Fachwelt und auch im Folgenden kurz als Laserbeschriftung bezeichnet. Demnach ist im Folgenden unter dem Begriff "laserbeschriften" mittels Lasergravur beschriftet zu verstehen. Das Verfahren der Lasergravur ist dem Fachmann bekannt und nicht zu verwechseln mit dem Bedrucken mittels Laserdruckern.

[0014] Vorzugsweise enthält die mittels Lasergravur beschriftbar ausgerüstete thermoplastische Kunststoffschicht wenigstens ein lasersensibles Additiv. Das lasersensible Additiv kann sowohl zur Lasergravurbeschriftung von hell auf dunklem Untergrund, von dunkel auf hellem Untergrund oder auch von farbigen Beschriftungen geeignet sein. Bevorzugt sind lasersensible Additive für die Beschriftung zur Lasergravurbeschriftung von dunkel auf hellem Untergrund.

[0015] Als lasersensible Additive kommen beispielsweise sogenannte Laser-Markier-Additive in Frage, d.h. solche aus einem Absorber im Wellenlängenbereich des zu verwendenden Lasers, bevorzugt im Wellenlängenbereich von ND:YAG-Lasern (Neodym-dotierte Yttrium-Aluminium-Granat-Laser). Solche Laser-Markier-Additive und deren Verwendung in Formmassen sind beispielsweise in WO-A 2004/50766 und WO-A 2004/50767 beschrieben und werden von der Fa. DSM unter dem Markennamen Micabs® kommerziell angeboten. Weiterhin als lasersensible Additive geeignete Absorber sind Ruß, beschichtete Schichtsilikate wie z.B. in DE-A-195 22 397 beschrieben und unter den Markennamen Lazerflair® kommerziell erhältlich, antimondotiertes Zinnoxid wie z.B. in US 6,693,657 beschrieben und unter den Markennamen Mark-it™ kommerziell erhältlich sowie phosphorhaltige Zinn-Kupfer-Mischoxide wie z.B. in WO-A 2006/042714 beschrieben.

[0016] Bevorzugt ist es, wenn die Korngröße des lasersensiblen Additivs im Bereich von 100 nm bis 10 µm liegt, und besonders vorteilhaft, wenn sie im Bereich von 500 nm bis 2 µm liegt.

[0017] Ein ganz besonders bevorzugtes lasersensibles Additiv ist Ruß.

[0018] Bei dem thermoplastischen Kunststoff der thermoplastische Kunststoffschicht kann es sich bevorzugt um wenigstens einen thermoplastischen Kunststoff ausgewählt aus Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren und/oder Polykondensaten von bifunktionellen reaktiven Verbindungen und/oder Polyadditionprodukten von bifunktionellen reaktiven Verbindungen, handeln. Für bestimmte Anwendungen kann es vorteilhaft und demnach bevorzugt sein, einen transparenten thermoplastischen Kunststoff einzusetzen.

[0019] Besonders geeignete thermoplastische Kunststoffe sind Polycarbonate oder Copolycarbonate auf Basis von Diphenolen, Poly- oder Copolyacrylate und Poly- oder Copolymethacrylate wie beispielhaft und vorzugsweise Polymethylmethacrylat (PMMA), Poly- oder Copolymeren mit Styrol wie beispielhaft und vorzugsweise Polystyrol (PS) oder Polystyrolacrylnitril (SAN), thermoplastische Polyurethane, sowie Polyolefine, wie beispielhaft und vorzugsweise Polypropylentypen oder Polyolefine auf der Basis von cyclischen Olefinen (z.B. TOPAS®, Hoechst), Poly- oder Copolykondensate der Terephthalsäure, wie beispielhaft und vorzugsweise Poly- oder Copolyethylenterephthalat (PET oder Co-PET), glycol-modifiziertes PET (PETG), glycol-modifiziertes Poly- oder Copolycyclohexandimethylenterephthalat (PCTG) oder Poly- oder Copolybutylenterephthalat (PBT oder CoPBT), Poly- oder Copolykondensate der Naphthalin-dicarbonsäure, wie beispielhaft und vorzugsweise Polyethylenglykolnaphthalat (PEN), Poly- oder Copolykondensat(e) wenigstens einer Cycloalkyldicarbonsäure, wie beispielhaft und vorzugsweise Polycyclohexandimethanolcyclohexan-dicarbonsäure (PCCD), Polysulfone (PSU) oder Mischungen aus den vorangehend genannten.

[0020] Bevorzugte thermoplastische Kunststoffe sind Polycarbonate oder Copolycarbonate oder Blends enthaltend wenigstens ein Polycarbonat oder Copolycarbonat. Besonders bevorzugt sind Blends enthaltend wenigstens ein Polycarbonat oder Copolycarbonat und wenigstens ein Poly- oder Copolykondensat der Terephthalsäure, der Naphthalin-dicarbonsäure oder einer Cycloalkyldicarbonsäure, bevorzugt der Cyclohexanddicarbonsäure. Ganz besonders bevorzugt sind Polycarbonate oder Copolycarbonate, insbesondere mit mittleren Molekulargewichten M_w von 500 bis 100 000, bevorzugt von 10 000 bis 80 000, besonders bevorzugt von 15 000 bis 40 000 oder deren Blends mit wenigstens einem Poly- oder Copolykondensat der Terephthalsäure mit mittleren Molekulargewichten M_w von 10.000 bis 200.000, bevorzugt von 26.000 bis 120.000.

[0021] Als Poly- oder Copolykondensate der Terephthalsäure eignen sich in bevorzugten Ausführungformen der Erfindung Polyalkylenterephthalate. Geeignete Polyalkylenterephthalate sind beispielsweise Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten (z. B. Dimethylestern oder Anhydriden) und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen und Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

[0022] Bevorzugte Polyalkylenterephthalate lassen sich aus Terephthalsäure (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) und aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen mit 2 bis 10 C-Atomen nach bekannten Methoden herstellen (Kunststoff-Handbuch, Bd. VIII, S. 695 ff, Karl-Hanser-Verlag, München 1973).

[0023] Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80 Mol-%, vorzugsweise 90 Mol-% Terephthalsäurereste, bezogen auf die Dicarbonsäurekomponente, und mindestens 80 Mol%, vorzugsweise mindestens 90 Mol% Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4- und/oder 1,4-Cyclohexandimethanol-Reste, bezogen auf die Diolkomponente.

[0024] Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 Mol% Reste anderer aromatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie beispielsweise Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernstein-, Adipin-, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexandiessigsäure.

[0025] Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylen- bzw. Butandiol-1,4-glykol-Resten bis zu 80 Mol% anderer aliphatischer Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatischer Diole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z. B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentan-diol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexanidimethanol-1,4, 3-Methylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3 und 2-Ethylhexandiol-1,6, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-([beta]-hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-Bis-(3-[beta]-hydroxyethoxyphenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (vgl. DE-OS 24 07 674, 24 07 776, 27 15 932).

[0026] Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäuren, wie sie z. B. in der DE-OS 19 00 270 und der US-PS 3 692 744 beschrieben sind, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellitsäure, Trimethylethan und -propan und Pentaerythrit.

[0027] Vorzugsweise wird nicht mehr als 1 Mol% des Verzweigungsmittels, bezogen auf die Säurekomponente, verwendet.

[0028] Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z. B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4 und/oder 1,4-Cyclohexanidimethanol-Reste hergestellt worden sind, und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

[0029] Bevorzugte Polyalkylenterephthalate sind auch Copolyester, die aus mindestens zwei der obengenannten Säurekomponenten und/oder aus mindestens zwei der obengenannten Alkoholkomponenten hergestellt sind, besonders bevorzugte Copolyester sind Poly-(ethylenglykol/butandiol-1,4)-terephthalate.

[0030] Die als Komponente vorzugsweise verwendeten Polyalkylenterephthalate besitzen bevorzugt eine intrinsische Viskosität von ca. 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,3 dl/g, jeweils gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1: 1 Gew.-Teile) bei 25°C.

[0031] In besonders bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung handelt es sich bei dem Blend von wenigstens einem Polycarbonat oder Copolycarbonat mit wenigstens einem Poly- oder Copolykondensat der Terephthalsäure um einen Blend aus wenigstens einem Polycarbonat oder Copolycarbonat mit Poly- oder Copolybutylenterephthalat oder glycol-modifiziertem Poly- oder Copolycyclohexanidimethylenterephthalat. Bei einem solchen Blend aus Polycarbonat oder Copolycarbonat mit Poly- oder Copolybutylenterephthalat oder glycol-modifiziertem Poly- oder Copolycyclohexanidimethylenterephthalat kann es sich bevorzugt um einen solchen mit 1 bis 90 Gew.-% Polycarbonat oder Copolycarbonat und 99 bis 10 Gew.-% Poly- oder Copolybutylenterephthalat oder glycol-modifiziertem Poly- oder Copolycyclohexanidimethylenterephthalat, vorzugsweise mit 1 bis 90 Gew.-% Polycarbonat und 99 bis 10 Gew.-% Polybutylenterephthalat oder glycol-modifiziertem Polycyclohexanidimethylenterephthalat handeln, wobei sich die Anteile zu 100 Gew.-% addieren. Besonders bevorzugt kann es sich bei einem solchen Blend aus Polycarbonat oder Copolycarbonat mit Poly- oder Copolybutylenterephthalat oder glycol-modifiziertes Poly- oder Copolycyclohexanidimethylenterephthalat um einen solchen mit 20 bis 85 Gew.-% Polycarbonat oder Copolycarbonat und 80 bis 15 Gew.-% Poly- oder Copolybutylenterephthalat oder glycol-modifiziertem Poly- oder Copolycyclohexanidimethylenterephthalat, vorzugsweise mit 20 bis 85 Gew.-% Polycarbonat und 80 bis 15 Gew.-% Polybutylenterephthalat oder glycol-modifiziertem Polycyclohexanidimethylenterephthalat handeln, wobei sich die Anteile zu 100 Gew.-% addieren. Ganz besonders bevorzugt kann es sich bei einem solchen Blend aus Polycarbonat oder Copolycarbonat mit Poly- oder Copolybutylenterephthalat oder glycol-modifiziertem Poly- oder Copolycyclohexanidimethylenterephthalat um einen solchen mit 35 bis 80 Gew.-% Polycarbonat oder Copolycarbonat und 65 bis 20 Gew.% Poly- oder Copolybutylenterephthalat oder glycol-modifiziertem Poly- oder Copolycyclohexanidimethylenterephthalat, vorzugsweise mit 35 bis 80 Gew.-% Polycarbonat und 65 bis 20 Gew.-% Polybutylenterephthalat oder glycol-modifiziertem Polycyclohexanidimethylenterephthalat handeln, wobei sich die Anteile zu 100 Gew.-% addieren. In ganz besonders bevorzugten Ausführungsformen kann es sich um Blends aus Polycarbonat und glycol-modifiziertem Polycyclohexanidimethylenterephthalat in den vorangehend genannten Zusammensetzungen handeln.

[0032] Als Polycarbonate oder Copolycarbonate eignen sich in bevorzugten Ausführungsformen besonders aromatische Polycarbonate oder Copolycarbonate.

[0033] Die Polycarbonate oder Copolycarbonate können in bekannter Weise linear oder verzweigt sein.

[0034] Die Herstellung dieser Polycarbonate kann in bekannter Weise aus Diphenolen, Kohlensäurederivaten, gegebenenfalls Kettenabbruchern und gegebenenfalls Verzweigern erfolgen. Einzelheiten der Herstellung von Polycarbonaten sind in vielen Patentschriften seit etwa 40 Jahren niedergelegt. Beispielhaft sei hier nur auf Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Volume 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964, auf D. Freitag, U. Grigo, P. R. Müller, H. Nouvertne', BAYER AG, "Polycarbonates" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volume 11, Second Edition, 1988, Seiten 648-718 und schließlich auf Dres. U. Grigo, K. Kirchner und

P. R. Müller "Polycarbonate" in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Band 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag München, Wien 1992, Seiten 117-299 verwiesen.

[0035] Geeignete Diphenole können beispielsweise Dihydroxyarylverbindungen der allgemeinen Formel (I) sein,



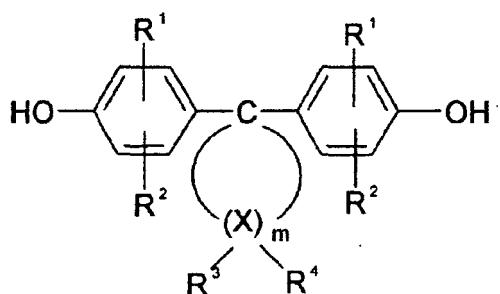
worin Z ein aromatischer Rest mit 6 bis 34 C-Atomen ist, der einen oder mehrere gegebenenfalls substituierte aromatische Kerne und aliphatische oder cycloaliphatische Reste bzw. Alkylaryle oder Heteroatome als Brückenglieder enthalten kann.

10 [0036] Beispiele für geeignete Dihydroxyarylverbindungen sind: Dihydroxybenzole, Dihydroxydiphenyle, Bis-(hydroxyphenyl)-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-aryle, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, 1,1'-Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole, sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Verbindungen.

15 [0037] Diese und weitere geeignete andere Dihydroxyarylverbindungen sind z.B. in DE-A 3 832 396, FR-A 1 561 518, in H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964, S. 28 ff.; S.102 ff. und in D.G. Legrand, J.T. Bendler, Handbook of Polycarbonate Science and Technology, Marcel Dekker New York 2000, S. 72 ff. beschrieben.

20 [0038] Bevorzugte Dihydroxyarylverbindungen sind beispielsweise Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan, Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-diphenyl-methan, 1, 1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1-phenyl-ethan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1-(1-naphthyl)-ethan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1-(2-naphthyl)-ethan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1-phenyl-propan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-hexafluor-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methyl-butan, 2,4-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-4-methyl-cyclohexan, 25 1,3-Bis-[2-(4-hydroxyphenyl)-2-propyl]-benzol, 1,1'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3-diisopropyl-benzol, 1,1'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-4-diisopropyl-benzol, 1,3-Bis-[2-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-propyl]-benzol, Bis-(4-hydroxyphenyl)-ether, Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfid, Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon, Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-sulfon und 2,2',3,3'-Tetrahydro-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobi-[1H-inden]-5,5'-diol oder

30 [0039] Dihydroxydiphenylcycloalkane der Formel (Ia)



(Ia)

45 worin

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom, C₁-C₈-Alk-yl, C₅-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₁₀-Aryl, bevorzugt Phenyl, und C₇-C₁₂-Aralkyl, bevorzugt Phenyl-C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Benzyl,

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5,

55 R³ und R⁴ für jedes X individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl und

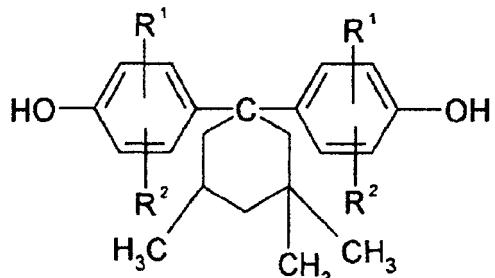
X Kohlenstoff bedeuten,

mit der Maßgabe, dass an mindestens einem Atom X, R³ und R⁴ gleichzeitig Alkyl bedeuten. Bevorzugt sind in der

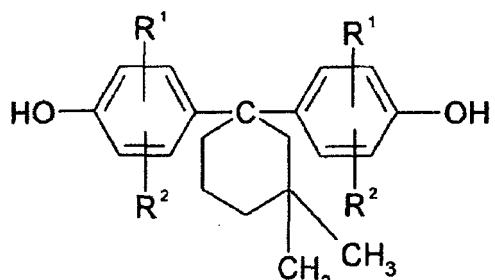
Formel (Ia) an einem oder zwei Atom(en) X, insbesondere nur an einem Atom X R³ und R⁴ gleichzeitig Alkyl.

[0040] Bevorzugter Alkylrest für die Reste R³ und R⁴ in Formel (Ia) ist Methyl. Die X-Atome in alpha - Stellung zu dem Diphenylsubstituierten C-Atom (C-1) sind bevorzugt nicht dialkylsubstituiert, dagegen ist die Alkydisubstitution in beta-Stellung zu C-1 bevorzugt.

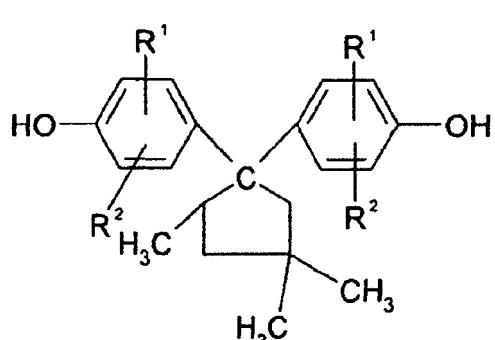
5 [0041] Besonders bevorzugte Dihydroxydiphenylcycloalkane der Formeln (Ia) sind solche mit 5 und 6 Ring-C-Atomen X im cycloaliphatischen Rest (m = 4 oder 5 in Formel (Ia)), beispielsweise die Diphenole der Formeln (Ia-1) bis (Ia-3d),



(Ia-1)



(Ia-2)



(Ia-3)

[0042] Ein ganz besonders bevorzugtes Dihydroxydiphenylcycloalkan der Formel (Ia) ist 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethyl-cyclohexan (Formel (Ia-1) mit R¹ und R² gleich H).

[0043] Solche Polycarbonate können gemäss der EP-A 359 953 aus Dihydroxydiphenylcycloalkanen der Formel (Ia) hergestellt werden.

55 [0044] Besonders bevorzugte Dihydroxyarylverbindungen sind Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bis-(4-hydroxyphenyl)-diphenyl-methan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1-phenyl-ethan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-1-(1-naphthyl)-ethan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-1-(2-naphthyl)-ethan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-pro-

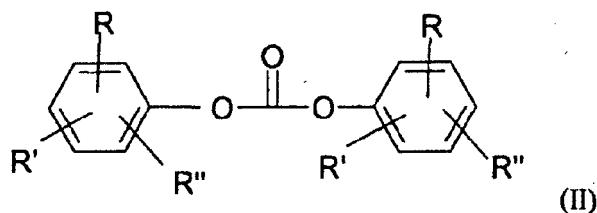
pan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethyl-cyclohexan, 1,1'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3-diisopropyl-benzol und 1,1'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-4-diisopropyl-benzol.

[0045] Ganz besonders bevorzugte Dihydroxyarylverbindungen sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl und 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan.

[0046] Es können sowohl eine Dihydroxyarylverbindung unter Bildung von Homopolycarbonaten als auch verschiedene Dihydroxyarylverbindungen unter Bildung von Copolycarbonaten verwendet werden. Es können sowohl eine Dihydroxyarylverbindung der Formel (I) oder (Ia) unter Bildung von Homopolycarbonaten als auch mehrere Dihydroxyarylverbindungen der Formel (I) und/oder (Ia) unter Bildung von Copolycarbonaten verwendet werden. Dabei können die verschiedenen Dihydroxyarylverbindungen sowohl statistisch als auch blockweise miteinander verknüpft sein. Im Falle von Copolycarbonaten aus Dihydroxyarylverbindungen der Formel (I) und (Ia), beträgt das molare Verhältnis von Dihydroxyarylverbindungen der Formel (Ia) zu den gegebenenfalls mitzuverwendenden anderen Dihydroxyarylverbindungen der Formel (I) vorzugsweise zwischen 99 Mol-% (Ia) zu 1 Mol-% (I) und 2 Mol-% (Ia) zu 98 Mol-% (I), vorzugsweise zwischen 99 Mol% (Ia) zu 1 Mol-% (I) und 10 Mol% (Ia) zu 90 Mol% (I) und insbesondere zwischen 99 Mol% (Ia) zu 1 Mol-% (I) und 30 Mol-% (Ia) zu 70 Mol% (I).

[0047] Ein ganz besonders bevorzugtes Copolycarbonat kann unter Verwendung von 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethyl-cyclohexan und 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan Dihydroxyarylverbindungen der Formel (Ia) und (I) hergestellt werden.

[0048] Geeignete Kohlensäurederivate können beispielsweise Diarylcarbonate der allgemeinen Formel (II) sein,



worin

R, R' und R'' unabhängig voneinander gleich oder verschieden für Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C₁-C₃₄-Alkyl, C₇-C₃₄-Alkylaryl oder C₆-C₃₄-Aryl stehen, R weiterhin auch -COO-R'' bedeuten kann, wobei R'' für Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C₁-C₃₄-Alkyl, C₇-C₃₄-Alkylaryl oder C₆-C₃₄-Aryl steht.

[0049] Bevorzugte Diarylcarbonate sind beispielsweise Diphenylcarbonat, Methylphenyl-phenylcarbonat und Di-(methylphenyl)-carbonate, 4-Ethylphenyl-phenyl-carbonat, Di-(4-ethylphenyl)-carbonat, 4-n-Propylphenyl-phenyl-carbonat, Di-(4-n-propylphenyl)-carbonat, 4-iso-Propylphenyl-phenyl-carbonat, Di-(4-iso-propylphenyl)-carbonat, 4-n-Butylphenyl-phenyl-carbonat, Di-(4-n-butylphenyl)-carbonat, 4-iso-Butylphenyl-phenyl-carbonat, Di-(4-iso-butylphenyl)-carbonat, 4-tert-Butylphenyl-phenyl-carbonat, Di-(4-tert-butylphenyl)-carbonat, 4-n-Pentylphenyl-phenyl-carbonat, Di-(4-n-pentylphenyl)-carbonat, 4-n-Hexylphenyl-phenyl-carbonat, Di-(4-n-hexylphenyl)-carbonat, 4-iso-Octylphenyl-phenyl-carbonat, Di-(4-iso-octylphenyl)-carbonat, 4-n-Nonylphenyl-phenyl-carbonat, Di-(4-n-nonylphenyl)-carbonat, 4-Cyclohexylphenyl-phenyl-carbonat, Di-(4-cyclohexylphenyl)-carbonat, 4-(1-Methyl-1-phenylethyl)-phenyl-phenyl-carbonat, Di-[4-(1-methyl-1-phenylethyl)-phenyl]-carbonat, Biphenyl-4-yl-phenyl-carbonat, Di-(biphenyl-4-yl)-carbonat, 4-(1-Naphthyl)-phenyl-phenyl-carbonat, 4-(2-Naphthyl)-phenyl-phenyl-carbonat, Di-[4-(1-naphthyl)-phenyl]-carbonat, Di-[4-(2-naphthyl)phenyl]-carbonat, 4-Phenoxyphenyl-phenyl-carbonat, Di-(4-phenoxyphenyl)-carbonat, 3-Pentadecylphenyl-phenyl-carbonat, Di-(3-pentadecylphenyl)-carbonat, 4-Tritylphenyl-phenyl-carbonat, Di-(4-tritylphenyl)-carbonat, Methylsalicylat-phenyl-carbonat, Di-(methylsalicylat)-carbonat, Ethylsalicylat-phenyl-carbonat, Di-(ethylsalicylat)-carbonat, n-Propylsalicylat-phenyl-carbonat, Di-(n-propylsalicylat)-carbonat, iso-Propylsalicylat-phenyl-carbonat, Di-(iso-propylsalicylat)-carbonat, n-Butylsalicylat-phenyl-carbonat, Di-(n-butylsalicylat)-carbonat, iso-Butylsalicylat-phenyl-carbonat, Di-(iso-butylsalicylat)-carbonat, tert-Butylsalicylat-phenyl-carbonat, Di-(tert-butylsalicylat)-carbonat, Di-(phenylsalicylat)-carbonat und Di-(benzylsalicylat)-carbonat.

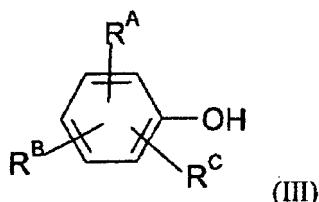
[0050] Besonders bevorzugte Diarylverbindungen sind Diphenylcarbonat, 4-tert-Butylphenyl-phenyl-carbonat, Di-(4-tert-butylphenyl)-carbonat, Biphenyl-4-yl-phenyl-carbonat, Di-(biphenyl-4-yl)-carbonat, 4-(1-Methyl-1-phenylethyl)-phenyl-phenyl-carbonat, Di-[4-(1-methyl-1-phenylethyl)-phenyl]-carbonat und Di-(methylsalicylat)-carbonat.

[0051] Ganz besonders bevorzugt ist Diphenylcarbonat.

[0052] Es können sowohl ein Diarylcarbonat als auch verschiedene Diarylcarbonate verwendet werden.

[0053] Zur Steuerung bzw. Veränderung der Endgruppen können zusätzlich beispielsweise eine oder mehrere Monohydroxyarylverbindung(en) als Kettenabbrecher eingesetzt werden, die nicht zur Herstellung des oder der verwen-

deten Diarylcarbonat(e) verwendet wurde(n). Dabei kann es sich um solche der allgemeinen Formel (IR) handeln,



10

wobei

15

R^A für lineares oder verzweigtes C_1-C_{34} -Alkyl, C_7-C_{34} -Alkylaryl, C_6-C_{34} -Aryl oder für $-COO-R^D$ steht, wobei R^D für Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C_1-C_{34} -Alkyl, C_7-C_{34} -Alkylaryl oder C_6-C_{34} -Aryl steht, und

20

R^B, R^C unabhängig voneinander gleich oder verschieden für Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C_1-C_{34} -Alkyl, C_7-C_{34} -Alkylaryl oder C_6-C_{34} -Aryl stehen.

25

[0054] Solche Monohydroxyarylverbindungen sind beispielsweise 1-, 2- oder 3-Methylphenol, 2,4-Dimethylphenol 4-Ethylphenol, 4-n-Propylphenol, 4-iso-Propylphenol, 4-n-Butylphenol, 4-isoButylphenol, 4-tert-Butylphenol, 4-n-Pentylphenol, 4-n-Hexylphenol, 4-iso-Octylphenol, 4-n-Nonylphenol, 3-Pentadecylphenol, 4-Cyclohexylphenol, 4-(1-Methyl-1-phenylethyl)-phenol, 4-Phenylphenol, 4-Phenoxyphenol, 4-(1-Naphthyl)-phenol, 4-(2-Naphthyl)-phenol, 4-Tritylphenol, Methylsalicylat, Ethylsalicylat, n-Propylsalicylat, iso-Propylsalicylat, n-Butylsalicylat, iso-Butylsalicylat, tert-Butylsalicylat, Phenylsalicylat und Benzylsalicylat.

30

[0055] Bevorzugt sind 4-tert-Butylphenol, 4-iso-Octylphenol und 3-Pentadecylphenol.

[0056] Geeignete Verzweiger können Verbindungen mit drei und mehr funktionellen Gruppen, vorzugsweise solche mit drei oder mehr Hydroxylgruppen.

35

[0057] Geeignete Verbindungen mit drei oder mehr phenolischen Hydroxylgruppen sind beispielsweise Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis-(4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol und Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan.

40

[0058] Sonstige geeignete Verbindungen mit drei und mehr funktionellen Gruppen sind beispielsweise 2,4-Dihydroxybenzoësäure, Trimesinsäure(trichlorid), Cyanursäuretrichlorid und 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

45

[0059] Bevorzugte Verzweiger sind 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol und 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan.

[0060] Die IR-Strahlung reflektierende oder absorbierende Deckschicht weist vorzugsweise eine Transmission für Strahlung der Wellenlänge von 800 bis 1200 nm, bevorzugt von 850 bis 1100 nm von nicht größer als 20 %, bevorzugt nicht größer als 15 %, besonders bevorzugt nicht größer als 10 % auf. Die IR-Strahlung reflektierende oder absorbierende Deckschicht weist vorzugsweise weiterhin eine Transmission für Strahlung der Wellenlänge von 400 bis 700 nm größer als 60 %, bevorzugt größer als 70 % auf. Die Transmission wird nach ASTM D 1003 bestimmt.

50

[0061] In einer Ausführungsform der Erfindung enthält die IR-Strahlung reflektierenden oder absorbierenden Deckschicht weigstens ein IR-absorbierendes Additiv. Erfmdungsgemäß kommen hier organische IR-absorbierende Additive in Frage. Geeignete organische IR-absorbierende Additive sind Verbindungen, welche zwischen 700 und 1500 nm (Nahes Infrarot = NIR) eine möglichst hohe Absorption aufweisen. Geeignet sind beispielsweise literaturbekannte Infrarot-Absorber, wie sie z. B. in M. Matsuoka, Infrared Absorbing Dyes, Plenum Press, New York, 1990 stoffklassenmäßig beschrieben sind. Erfindungsgemäß werden Infrarot-Absorber aus den Stoffklassen der Azo-, Azomethin-, Methin-Anthrachinon-, Indanthron-, Pyranthron-, Flavanthron-, Benzanthron-, Phtalocyanin-, Perylen-, Dioxazin-, Thioindigo-Isoindolin-, Isoindolinon-, Chinacridon-, Pyrrolopyrrol- oder Chinophtalonpigmente sowie Metallkomplexe von Azo-, Azomethin- oder Methinfarbstoffen oder Metallsalzen von Azoverbindungen. Davon sind ganz besonders Phthalocyanine und Naphthalocyanine geeignet. Aufgrund der verbesserten Löslichkeit in thermoplastischen Kunststoffen sind Phthalocyanine und Naphthalocyanine mit sperrigen Seitengruppen vorzuziehen.

55

[0062] Hinsichtlich der Menge der in der IR-Strahlung reflektierenden oder absorbierenden Deckschicht enthaltenen IR-absorbierenden Additive liegen keine besonderen Beschränkungen vor, solange die gewünschte Absorption von IR-Strahlung und eine ausreichende Transparenz gewährleistet ist. Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn die Zusammensetzung der IR-Strahlung reflektierenden oder absorbierenden Deckschicht das oder die IR-absorbierende(n) Additive in einer Menge von 0,0001 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,001 bis 0,05 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung der IR-Strahlung reflektierenden oder absorbierenden Deckschicht enthält.

Besonders geeignet sind auch Mischungen von IR-absorbierenden Additiven. Der Fachmann kann mit Farbstoffen unterschiedlicher Wellenlängen der Absorptionsmaxima eine Optimierung der Absorption im nahen Infrarotbereich erreichen.

[0063] Solche IR-Strahlung reflektierende oder absorbierende Folien bzw. Filme sind bekannt und kommerziell erhältlich.

[0064] In einer weiteren Ansführungsform der Erfindung handelt es sich bei der IR-Strahlung reflektierenden oder absorbierenden Deckschicht um einen Mehrschichtaufbau, die, ein mehrschichtiger optischer Interferenzfilm ist, welcher vorzugsweise durch Coextrusion sich abwechselnder Polymerschichten hergestellt werden kann Dabei handelt es sich vorzugsweise um Schichten basierend auf coextrudierten IR-Strahlung reflektierenden Folien mit einem schmalen Reflexionsbereich infolge Licht-Interferenz.

[0065] Solche mehrschichtigen Folien sind vorzugsweise aus mehreren parallelen Schichten aus transparenten thermoplastischen Kunststoffen aufgebaut, wofür die oben genannten thermoplastischen Kunststoffe in Frage kommen, wobei jeweils unmittelbar aneinander liegende Schichten aus unterschiedlichen thermoplastischen Kunststoffen bestehen, deren Brechungsindices sich mindestens um 0,03, besonders bevorzugt um mindestens 0,06 voneinander unterscheiden. Eine solche mehrschichtige Folie enthält vorzugsweise mindestens 10 Schichten.

[0066] Die einzelnen Schichten der mehrschichtigen Folie sind vorzugsweise sehr dünn mit Schichtdicken im Bereich von etwa 30 bis 500 nm, vorzugsweise ungefähr 50 bis 400 nm, wodurch eine Verstärkungsinterferenz von an den vielen Grenzflächen reflektierten Lichtwellen zustande kommt. Abhängig von der Schichtdicke und dem Brechungsindex der thermoplastischen Kunststoffe wird ein vorherrschendes Wellenlängenband reflektiert, während das übrige Licht von der Folie durchgelassen wird.

[0067] Die Menge des reflektierten Lichts (Reflektionsvermögen) hängt vom Unterschied zwischen den zwei Brechungsindices, vom Verhältnis der optischen Dicken der Schichten, von der Anzahl der Schichten und von der Gleichförmigkeit der Schichtdicken ab.

[0068] Solche mehrschichtigen Folien sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise beschrieben in US 3.610.729, US 3.711.176, US 4.446.305, US Patent 4.540.623, US 5.448.404, US 5.882.774, US 6.531.230, US Patent 6.783.349, WO-A 99/39224 und WO-A 03/100521

[0069] Der erfindungsgemäße Schichtaufbau weist bevorzugt wenigstens eine Schicht enthaltend wenigstens einen thermoplastischen Kunststoff und wenigstens einen Füllstoff ("gefüllte Schicht") auf. Als thermoplastische Kunststoffe kommen dafür die vorangehend genannten in Frage.

[0070] Bei dem Füllstoff in den gefüllten Schichten handelt es sich bevorzugt um wenigstens ein Farbpigment und/oder wenigstens einen sonstigen Füllstoff zur Erzeugung einer Transluzenz der gefüllten Schichten, bevorzugt um Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Bariumsulfat oder Glasfasern, besonders bevorzugt um Titandioxid.

[0071] Bevorzugt handelt es sich bei den gefüllten Schichten sowie bei den zu deren Herstellung eingesetzten gefüllten Folien um solche mit einer Transmission im sichtbaren Wellenlängenbereich von 380 nm bis 780 nm von kleiner 50%, bevorzugt von kleiner 35 %, besonders bevorzugt von kleiner 25 %, in ganz besonders bevorzugten Ausführungsformen von kleiner als 15 %.

[0072] Die genannten Füllstoffe werden vorzugsweise in Mengen von 2 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht Füllstoff und thermoplastischem Kunststoff, den thermoplastischen Kunststoffen vor der Formgebung zur Kunststoff-Folie, welche zum Beispiel durch Extrusion oder Coextrusion erfolgen kann, zugegeben.

[0073] Die gefüllten Schichten können in bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung weitere Informationen aufweisen. Diese weiteren Informationen können beispielsweise mittels herkömmlicher Drucktechniken, wie z.B. Ink-Jet-, Offset- oder Laserdruck, aufgebracht sein.

[0074] Der erfindungsgemäße Schichtaufbau kann weitere zusätzliche Schichten aufweisen, über die beispielsweise weitere Informationen in das Sicherheitsdokument, bevorzugt Identifikationsdokument eingebracht werden.

[0075] Bei solchen weiteren Informationen kann es sich beispielsweise um personalisierende Porträts oder nicht personalisierende allgemeine Informationen handeln, die beispielsweise in jedem gattungsgleichen Sicherheitsdokument, bevorzugt Identifikationsdokument in gleicher Form enthalten sind.

[0076] Solche Schichten können beispielsweise aus vorher mittels herkömmlicher Druckverfahren, vorzugsweise Ink-Jet- oder Laserdruck, besonders bevorzugt Farbdruck mit diesen Informationen bestückten Folien in den erfindungsgemäßen Schichtaufbau eingebracht werden.

[0077] Mittels Ink-Jet-Druckverfahren bedruckbare Folien sind dem Fachmann bekannt und können beispielsweise solche aus wenigstens einem der oben beschriebenen thermoplastischen Kunststoffe gegebenenfalls enthaltend wenigstens einen der oben beschriebenen Füllstoffe sein. In besonders bevorzugten Ausführungsformen werden zur besseren Sichtbarkeit der aufgedruckten Informationen mittels Füllstoffen wie z.B. Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Bariumsulfat etc. weiß oder transluzent eingefärbte Kunststoff-Folien verwendet.

[0078] Für mittels Laserdruck, insbesondere mittels Farblaserdruck zu bedruckende Folien eignen sich insbesondere solche Kunststoff-Folien aus einem der oben genannten thermoplastischen Kunststoffe, die einen spezifischen Ober-

flächenwiderstand von 10^7 bis 10^{13} Ω , bevorzugt von 10^8 bis 10^{12} Ω aufweisen. Der spezifische Oberflächenwiderstand in Ω wird gemäß DIN IEC 93 bestimmt.

[0079] Dabei kann es sich vorzugsweise um solche Folien handeln, bei denen dem thermoplastischen Kunststoff zur Erzielung des spezifischen Oberflächenwiderstandes beispielsweise ein Additiv ausgewählt aus tertiären oder quaternären, bevorzugt quaternären Ammonium- oder Phosphoniumsalzen einer teil- oder perfluorierten organischen Säure oder quaternären Ammonium- oder Phosphoniumhexafluorophosphaten, bevorzugt einer teil- oder perfluorierten Alkylsulfonsäure, vorzugsweise einer Perfluoralkylsulfonsäure zugegeben wurde.

[0080] Bevorzugte geeignete quaternäre Ammonium- oder Phosphoniumsalze sind:

- 10 - Perfluoroctansulfonsäuretetrapropylammoniumsalz,
- Perfluorbutansulfonsäuretetrapropylammoniumsalz,
- Perfluoroctansulfonsäuretetrabutylammoniumsalz,
- Perfluorbutansulfonsäuretetrabutylammoniumsalz,
- Perfluoroctansulfonsäuretrapentylammoniumsalz,
- 15 - Perfluorbutansulfonsäuretrapentylammoniumsalz,
- Perfluoroctansulfonsäuretetrahexylammoniumsalz,
- Perfluorbutansulfonsäuretetrahexylammoniumsalz,
- Perfluoroctansulfonsäuretrimethylneopentylammoniumsalz,
- Perfluorbutansulfonsäuretrimethylneopentylammoniumsalz,
- 20 - Perfluorbutansulfonsäuredimethyldineopentylammoniumsalz,
- Perfluoroctansulfonsäuredimethyldineopentylammoniumsalz,
- N-Methyl-tripropylammoniumperfluorbutylsulfonat,
- N-Ethyl-tripropylammoniumperfluorbutylsulfonat,
- Tetrapropylammoniumperfluorbutylsulfonat,
- 25 - Diisopropyldimethylammoniumperfluorbutylsulfonat,
- Diisopropyldimethylammoniumperfluoroctylsulfonat,
- N-Methyl-tributylammoniumperfluoroctylsulfonat
- Cyclohexyldiethylmethylammoniumperfluoroctylsulfonat,
- Cyclohexyltrimethylammoniumperfluoroctylsulfonat,

30 sowie die entsprechenden Phosphoniumsalze. Bevorzugt sind die Ammoniumsalze.

[0081] Bevorzugt können auch ein oder mehrere der vorstehend genannten quartären Ammonium- oder Phosphoniumsalze, also auch Mischungen eingesetzt werden.

[0082] Ganz besonders geeignet ist das Perfluoroctansulfonsäuretetrapropylammoniumsalz, das Perfluoroctansulfonsäuretetrabutylammoniumsalz, das Perfluoroctansulfonsäuretrapentylammoniumsalz, das Perfluoroctansulfonsäuretetrahexylammoniumsalz und das Perfluoroctansulfonsäuredimethyldiisopropylammoniumsalz sowie die entsprechenden Perfluorbutansulfonsäuresalze.

[0083] In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform kann Perfluorbutansulfonsäuredimethyldiisopropylammoniumsalz (Diisopropyldimethylammonium-perfluorbutylsulfonat) als Additiv verwendet werden.

[0084] Die genannten Salze sind bekannt oder können nach bekannten Methoden hergestellt werden. Die Salze der Sulfonsäuren lassen sich beispielsweise durch Zusammengeben äquimolarer Mengen der freien Sulfonsäure mit der Hydroxyform des entsprechenden Kations in Wasser bei Raumtemperatur und Einengen der Lösung darstellen. Andere Herstellungsverfahren sind beschrieben z.B. in DE-A 1 966 931 und NL-A 7 802 830.

[0085] Die genannten Salze werden vorzugsweise in Mengen von 0.001 bis 2 Gew. %, bevorzugt von 0.1 bis 1 Gew. % den thermoplastischen Kunststoffen vor der Formgebung zur Kunststoff-Folie, welche zum Beispiel durch Extrusion oder Coextrusion erfolgen kann, zugegeben.

[0086] Der erfindungsgemäße Schichtaufbau kann zudem weitere zusätzliche Schichten aufweisen, die UV-Schutz und/oder Schutz vor mechanischer Beschädigung - wie z.B. Kratzfestbeschichtungen - etc. aufweisen.

[0087] Der erfindungsgemäße Schichtaufbau kann beispielsweise derart hergestellt werden, dass

- 50 - den einzelnen Schichten entsprechende Folien mit Ausnahme der IR-Strahlung reflektierenden oder absorbierenden Deckschicht in einem Folienstapel zusammengelegt und zu einem Schichtverbund laminiert werden,
- anschließend auf den laminierten Schichtverbund die mittels Lasergravur aufzubringenden Daten bzw. Informationen, vorzugsweise personalisierende Daten bzw. Informationen, in den Schichtverbund durch Laserbeschriftung eingebracht werden und
- anschließend mittels Verklebung und/oder Laminieren die IR-Strahlung reflektierenden oder absorbierenden Deck-

schicht aufgebracht wird.

[0088] Der erfindungsgemäße Schichtaufbau eignet sich bevorzugt für die Erhöhung der Fälschungssicherheit von Sicherheitsdokumenten, besonders bevorzugt Identifikationsdokumenten. Ganz besonders bevorzugt eignet sich der erfindungsgemäße Schichtaufbau für die Erhöhung der Fälschungssicherheit von solchen Identifikationsdokumenten in Form verklebter oder laminierter Schichtverbunde in Form von Kunststoffkarten, wie z.B. Personalausweisen, Reisepässen, Führerscheinen, Kreditkarten, Bankkarten, Karten für die Zugangskontrolle oder sonstigen Ausweisdokumenten etc.. Bevorzugte Identifikationsdokumente sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung mehrschichtige flächenförmige Dokumente mit Sicherheitsmerkmalen wie Chips, Fotografien, biometrischen Daten etc. Diese Sicherheitsmerkmale können von außen sichtbar oder zumindest abfragbar sein. Vorzugsweise hat ein solches Identifikationsdokument eine Größe zwischen der einer Scheckkarte und der eines Reisepasses. Ein solches Identifikationsdokument kann auch Teil eines Dokumentes aus mehreren Teilen sein, wie z.B. ein Identifikationsdokument aus Kunststoff in einem Reisepass, der auch Papier- oder Pappanteile enthält.

[0089] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher weiterhin ein Sicherheitsdokument, bevorzugt ein Identifikationsdokument enthaltend wenigstens einen erfindungsgemäßen laserbeschrifteten Schichtaufbau.

[0090] Die IR-Strahlung reflektierenden oder absorbierenden Deckschicht wird auf den Schichtaufbau, vorzugsweise das Sicherheitsdokument bzw. Identifikationsdokument nach dem Personalisieren mittels Lasergravur voll- oder teilflächig aufgebracht, um die nachträgliche Veränderung der mittels Lasergravur aufgebrachten personalisierenden Daten zu verhindern und damit die Fälschungssicherheit zu erhöhen.

[0091] Weiterhin Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Blockierung der Laserbeschrifbarkeit von laserbeschrifteten Schichtaufbauten, dadurch gekennzeichnet, dass ein laserbeschrifteter Schichtaufbau enthaltend wenigstens eine laserbeschriftbare ausgerüstete thermoplastische Kunststoffschicht nach der Laserbeschriftung mit einer teil- oder vollflächigen IR-Strahlung reflektierenden oder absorbierenden Deckschicht versehen wird, wobei die teil- oder vollflächigen IR-Strahlung reflektierende Deckschicht mindestens ein IR-absorbierenden Additiv enthält und es sich bei dem mindestens einen IR-absorbierenden Additiv um solche, die aus den Stoffklassen der Azo-, Azomethin-, Methin-Anthrachinon-, Indanthron-, Pyrantron-, Flavantron-, Benzanthron-, Phtalocyanin-, Perylen-, Dioxazin-, Thioindigo-Isoindolin-, Isoindolinon-, Chinacridon-, Pyrrolopyrrol- oder Chinophtalonpigmente sowie Metallkomplexe von Azo-, Azomethin- oder Methinfarbstoffen oder Metallsalzen von Azoverbindungen ausgewählt sind, handelt.

[0092] Unter Blockierung der Laserbeschrifbarkeit ist im Rahmen der Erfindung sowohl eine deutliche Verringerung der weiteren Laserbeschrifbarkeit als auch die vollständige Verhinderung der weiteren Laserbeschrifbarkeit zu verstehen

[0093] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Blockierung der Beschrifbarkeit mittels Lasergravur von lasergravurbeschrifteten Schichtaufbauten, dadurch gekennzeichnet, dass ein lasergravurbeschrifteter Schichtaufbau, enthaltend wenigstens eine lasergravurbeschriftbare ausgerüstete thermoplastische Kunststoffschicht, nach der Beschriftung mittels Lasergravur mit einer teil- oder vollflächigen IR-Strahlung reflektierenden oder absorbierenden Deckschicht versehen wird und die IR-Strahlung reflektierende oder absorbierende Deckschicht nach der Beschriftung mittels Lasergravur in Form einer mehrschichtigen Folie, die eine mehrschichtige optische Interferenzfolie ist, auf den lasergravurbeschrifteten Schichtaufbau mittels eines Klebstoffes oder mittels Lamination aufgebracht wird.

[0094] Diese Aufbringung kann unter Einsatz eines Klebstoffes oder mittels Lamination erfolgen, wobei die Aufbringung mittels Lamination sowohl mit Unterstützung durch einen Klebstoff als auch unter vollständigem Verzicht auf einen Klebstoff erfolgen kann.

[0095] Im Falle der Aufbringung unter Verwendung eines Klebers ist ganz besonders bevorzugt die Verwendung eines latent reaktiven Klebstoffs.

[0096] Latent reaktive Klebstoffe sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugte latent reaktive Klebstoffe sind solche, die eine wässrige Dispersion aufweisen, die ein Di- oder Polyisocyanat mit Schmelz- bzw. Erweichungstemperatur von > 30°C und ein mit Isocyanat-reaktives Polymer enthalten. Vorzugsweise weist eine solche wässrige Dispersion eine Viskosität von mindestens 2000 mPas auf. Weiterhin bevorzugt handelt es sich bei dem Isocyanat-reaktive Polymer in dieser Dispersion um ein Polyurethan, das aus kristallisierenden Polymerketten aufgebaut ist, welche bei Messung mittels thermomechanischer Analyse (TMA) bei Temperaturen unter +110°C, bevorzugt bei Temperaturen unter +90°C, partiell oder vollständig dekristallisieren. Die Messung mittels TMA wird analog zu ISO 11359 Teil 3 "Bestimmung der Penetrationstemperatur" durchgeführt. Weiterhin bevorzugt handelt es sich bei dem Di- oder Polyisocyanat um ein solches ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dimerisierungsprodukten, Trimerisierungsprodukten und Harnstoff-Derivaten des TDI (Toluylendiisocyanat) bzw. IPDI (Isophorondiisocyanat). Solche latent reaktiven Klebstoffe sind beispielsweise in DE-A 10 2007 054 046 beschrieben.

[0097] Durch die Verwendung solcher latent reaktiver Klebstoffe kann eine zusätzliche Erhöhung der Fälschungssicherheit dadurch bewirkt werden, dass über die Kanten des Schichtaufbaus kein Wasserdampf und/oder Luft mehr ins Innere hinein diffundieren können und somit nicht mehr zu einer nachträglichen Delamination führen können. Solche Schichtaufbauten können nicht mehr unzerstört getrennt werden. Demnach kann die IR-Strahlung reflektierenden oder

absorbierenden Deckschicht ohne Zerstörung des gesamten Sicherheitsdokuments bzw. Identifikationsdokuments nicht mehr abgetrennt werden. Gleiches gilt im Übrigen auch für eine mittels Auflaminieren aufgebrachte IR-Strahlung reflektierende oder absorbierende Deckschicht.

[0098] Die Verwendung einer IR-Strahlung reflektierenden oder absorbierenden Folie zur Blockierung der Laserbeschriftbarkeit von laserbeschrifteten Schichtaufbauten, bevorzugt von Sicherheitsdokumenten, besonders bevorzugt von Identifikationsdokumenten ist bisher nicht bekannt und demnach ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0099] Die folgenden Beispiele dienen der exemplarischen Erläuterung der Erfindung und sind nicht als Beschränkung aufzufassen.

10 **Beispiele**

Für den erfindungsgemäßen Karten-Schichtaufbau eingesetzte Folien

15 **Folie 1-1: weiß gefüllte Folie**

[0100] Es wurde eine Polycarbonatfolie der Dicke 100 µm auf Basis Polycarbonat Makrolon 3108® der Bayer MaterialScience AG und Titandioxid (Kronos® 2230 der Fa. Kronos Titan) als Weißpigment-Füllstoff mit einer Zusammensetzung von 85 Gew.-% Makrolon 3108® und 15 Gew.% Titandioxid bei einer Massestemperatur von ca. 280°C mittels Extrusion hergestellt.

20 **Folie 1-2: weiß gefüllte Folie**

[0101] Es wurde eine Folie mit der gleichen Zusammensetzung wie Folie 1-1 der Dicke 400 µm hergestellt.

25 **Folie 2: lasergravierbare Folie**

[0102] Es wurde eine Polycarbonatfolie der Dicke 50 µm auf Basis Polycarbonat Makrolon 3108® der Bayer MaterialScience AG und Ruß (Flammruß 101 der Fa. Degussa) mit einem mittleren TeilchengröÙe von 95 nm als lasersensibles Additiv bei einer Massestemperatur von ca. 280°C mittels Extrusion hergestellt. Dazu wurde ein Compound aus 85 Gew.-% Polycarbonat Makrolon 3108® und 15 Gew.-% eines Masterbatches mit einer Zusammensetzung von 99,004 Gew.-% Makrolon 3108® und 0,006 Gew.-% (60 ppm) Ruß verwendet.

Folie 3: transparente Folie

35 [0103] Es wurde eine Polycarbonatfolie der Dicke 50 µm auf Basis Polycarbonat Makrolon 3108® der Bayer MaterialScience AG bei einer Massestemperatur von ca. 280°C mittels Extrusion hergestellt.

Folie 4:IR-Reflektionsfolie:

40 [0104] Es wurde eine kommerziell erhältliche IR-Reflektionsfolie der Firma 3M (3M Vikuiti® Clear Card IR Filter) verwendet. Dabei handelte es sich um eine transparente, IR reflektierende Folie mit weniger als 20% Lichttransmission im Bereich zwischen 850 und 1100 nm (bestimmt nach ASTM D 1003).

Beispiel 1: Herstellung eines laserbeschreibbaren Schichtaufbaus

45 [0105] Aus den oben aufgeführten Folien wurde wie im Folgenden aufgeführt ein laserbeschreibbarer Schichtaufbau in Form einer ID-Karte laminiert:

- (1) Folie 3; 50 µm
- (2) Folie 2; 50 µm
- (3) Folie 1-1; 100 µm
- (4) Folie 1-2; 400 µm
- (5) Folie 1-1; 100 µm
- (6) Folie 2; 50 µm
- (7) Folie 3; 50 µm

[0106] Es wurde ein symmetrischer Schichtaufbau der Karte gewählt, um ein Verbiegen der Karte zu vermeiden.

[0107] Dazu wurde aus den Folien ein Stapel in der oben genannten Reihenfolge gebildet und die Lamination wurde

auf einer Laminationspresse der Firma Bürkle mit folgenden Parametern durchgeführt:

- Vorheizen der Presse auf 170-180°C
- 5 - Pressen für 8 Minuten bei einem Druck von 15 N/cm²
- Pressen für 2 Minuten bei einem Druck von 200 N/cm²
- Abkühlen der Presse auf 38°C und öffnen der Presse.

Beispiel 2: Herstellung einer Klebebeschichtung auf der IR-Reflektionsfolie für die nachträgliche Lamination auf diese ID-Karte

[0108] Als IR-Reflektionsfolie wurde die oben genannte Folie 4 verwendet.

15 [0109] Zur Herstellung der Klebstoffdispersion für die Klebebeschichtung wurden die folgenden Komponenten verwendet:

A) Polyurethandispersion:

20 [0110] Polyurethandispersion mit einem Feststoffgehalt von ca. 45 Gew.-%.; Isocyanat-reaktives Polymer aus linearen Polyurethankedketen in Wasser

B) Verdicker: Borch® Gel L 75 N

25 [0111] Nicht-ionischer, flüssiger, aliphatischer Polyurethan-basierter Verdicker: Viskosität bei 23°C: > 9.000 mPas; Nicht flüchtige Bestandteile: 50 Gew.-%.

C) Deaktiviertes Polyisocyanat: Dispercoll® BL XP 2514

30 [0112] Suspension von oberflächendeaktiviertem TDI-Uretidion (TDI-Dimer) in Wasser mit einem Feststoffgehalt von ca. 40 Gew.-%.

[0113] Für die Herstellung der Klebstoffdispersion wurden zunächst 700 Gewichtsteile der Polyurethandispersion A) unter Röhren mit 7 Gewichtsteilen des Verdickers B) versetzt, um die Viskosität zu erhöhen.

35 [0114] Anschließend wurden unter Röhren zu 100 Gewichtsteilen dieser verdickten Dispersion 10 Gewichtsteile des deaktivierten Polyisocyanats C) zugegeben, so dass eine wässrige Dispersion erhalten wurde.

[0115] Anschließend wurde die IR-Reflektionsfolie mit einem Spiral-Rakel mit dieser Klebstoffdispersion beschichtet, wobei die Nassschichtdicke der Klebstoffdispersion 100 µm betrug, so dass eine Trockenschichtdicke von ca. 30 µm erhalten wurde. Anschließend wurde die beschichtete Folie 90 min bei ca. 35°C im Trockenschrank getrocknet und war dann fertig zum Einsatz in der Lamination.

Beispiel 3

[0116] Die linke Hälfte der Schicht (1) der in Beispiel 1 hergestellten ID-Karte wurde in einem zweiten Laminationsschritt mit der klebstoffbeschichteten IR-Reflektionsfolie aus Beispiel 2 laminiert.

45 [0117] Dazu wurde die Lamination auf einer Laminationspresse der Firma Bürkle mit folgenden Parametern durchgeführt:

- Vorheizen der Presse auf 90°C
- 50 - Pressen für 8 Minuten bei einem Druck von 15 N/cm²
- Abkühlen der Presse auf 38°C und Öffnen der Presse.

Beispiel 4

55 [0118] Auf der zur Hälfte mit der IR-Reflektionsfolie beschichteten ID-Karte aus Beispiel 3 wurde eine Lasergravierung auf einer Laser-Anlage der Firma Foba mit folgenden Parametern durchgeführt:

Laser Medium:	Nd:YAG
Wellenlänge:	1064 nm
Leistung:	40 Watt
Strom:	30 A
Pulsfrequenz:	14 KHz.
Vorschubgeschwindigkeit:	200 mm/sek.

5

[0119] Bei der Lasergravierung wurde die Information nur auf eine laserbeschreibbare Folienschicht (Schicht (2)) der ID-Karte geschrieben. Als Information sollte das vollständige Portrait einer Frau mittels Lasergravierung in die laserbeschreibbare Schicht geschrieben werden. Dabei wurde folgendes Ergebnis erzielt:

Auf der linken Hälfte der ID-Karte, auf der die IR-Reflektionsfolie auflaminiert war, konnte keine Lasergravur der darunter liegenden laserbeschreibbaren Folienschicht erzielt werden. Auf der rechten Seite konnte kontrastreich die rechte Gesichtshälfte in die laserbeschreibbare Folienschicht eingeschrieben werden, was die grundsätzliche Beschreibbarkeit der Laserschicht nachweist.

[0120] Somit bietet der erfindungsgemäße Aufbau die Möglichkeit, nach abgeschlossener Personalisierung einer ID-Karte mittels Lasergravur durch Aufbringung einer IR-Strahlung reflektierenden oder absorbierenden Deckschicht die nachträgliche Lasergravur zu verhindern.

Patentansprüche

25

1. Lasergravurbeschrifteter Schichtaufbau enthaltend wenigstens eine mittels Lasergravur beschriftbar ausgerüstete thermoplastische Kunststoffschicht und eine teil- oder vollflächige IR-Strahlung reflektierende oder absorbierende Deckschicht, wobei die teil- oder vollflächige IR-Strahlung reflektierende oder absorbierende Deckschicht wenigstens ein IR-absorbierendes Additiv enthält, und wobei es sich bei dem IR-absorbierenden Additiv in der Deckschicht um solche, die aus den Stoffklassen der Azo-, Azomethin-, Methin- Anthrachinon-, Indanthron-, Pyranthrone-, Flavanthrone-, Benzanthrone-, Phtalocyanin-, Perylen-, Dioxazin-, Thioindigo- Isoindolin-, Isoindolinon-, Chinacridon-, Pyrroporphyrin- oder Chinophtalonpigmente sowie Metallkomplexe von Azo-, Azomethin- oder Methinfarbstoffen oder Metallsalzen von Azoverbindungen ausgewählt sind handelt.
2. Lasergravurbeschrifteter Schichtaufbau enthaltend wenigstens eine mittels Lasergravur beschriftbar ausgerüstete thermoplastische Kunststoffschicht und eine teil- oder vollflächige IR-Strahlung reflektierende oder absorbierende Deckschicht, wobei die teil- oder vollflächige IR-Strahlung, reflektierende oder absorbierende Deckschicht aus einem Mehrschichtaufbau besteht, die ein mehrschichtiger optischer Interferenzfilm ist.
3. Lasergravurbeschrifteter Schichtaufbau gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mittels Lasergravur beschriftbar ausgerüstete thermoplastische Kunststoffschicht wenigstens ein lasersensibles Additiv enthält.
4. Lasergravurbeschrifteter Schichtaufbau gemäß Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem lasersensiblen Additiv um Ruß handelt.
5. Lasergravurbeschrifteter Schichtaufbau gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem thermoplastischen Kunststoff der laserbeschrifbar ausgerüstete thermoplastische Kunststoffschicht um wenigstens einen thermoplastischen Kunststoff ausgewählt aus Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren und/oder Polykondensaten von bifunktionellen reaktiven Verbindungen, bevorzugt um ein oder mehrere Polycarbonat(e) oder Copolycarbonat(e) auf Basis von Diphenolen, Poly- oder Copolyacrylat(e) und Poly- oder Copolymethacrylat(e), Poly- oder Copolymer(e) mit Styrol, Polyurethan(e), sowie Polyolefin(e), Poly- oder Copolykondensat(e) der Terephthalsäure, Poly- oder Copolykondensate der Naphthalindicarbonsäure, Poly- oder Copolykondensat(e) wenigstens einer Cycloalkyldicarbonsäure, Polysulfone oder Mischungen aus diesen, besonders bevorzugt um ein oder mehrere Polycarbonat(e) oder Copolycarbonat(e) auf Basis von Diphenolen oder Blends enthaltend wenigstens ein Polycarbonat oder Copolycarbonat handelt.
6. Lasergravurbeschrifteter Schichtaufbau gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 54, **dadurch gekennzeichnet,**

net, dass die Transmission der IR-Strahlung reflektierenden oder absorbierenden Deckschicht für Strahlung der Wellenlänge von 800 bis 1200 nm, bevorzugt von 850 bis 1100 nm nicht größer als 20 %, bevorzugt nicht größer als 15 %, besonders bevorzugt nicht größer als 10 % und die Transmission für Strahlung der Wellenlänge von 400 bis 700 nm größer als 60 %, bevorzugt größer als 70 % ist.

- 5 7. Lasergravurbeschrifteter Schichtaufbau gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Schichtaufbau wenigstens eine Schicht enthaltend wenigstens einen thermoplastischen Kunststoff und wenigstens einen Füllstoff ("gefüllte Schicht") aufweist.
- 10 8. Lasergravurbeschrifteter Schichtaufbau gemäß Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Füllstoff um ein Farbpigment oder einen sonstigen Füllstoff zur Erzeugung einer Transluzenz der gefüllten Schicht, bevorzugt um Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Bariumsulfat oder Glasfasern handelt
- 15 9. Sicherheitsdokument, bevorzugt Identifikationsdokument, enthaltend wenigstens einen lasergravurbeschrifteten Schichtaufbau gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8.
- 20 10. Verfahren zur Blockierung der Beschrifbarkeit mittels Lasergravur von lasergravurbeschrifteten Schichtaufbauten, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein lasergravurbeschrifteter Schichtaufbau enthaltend wenigstens eine lasergravurbeschriftbar ausgerüstete thermoplastische Kunststoffschicht nach der Beschriftung mittels Lasergravur mit einer teil- oder vollflächigen IR-Strahlung reflektierenden oder absorbierenden Deckschicht versehen wird, wobei die teil- oder vollflächigen IR-Strahlung reflektierenden oder absorbierenden Deckschicht mindestens ein IR-absorbierendes Additiv enthält und es sich bei dem mindestens einen IR-absorbierendes Additiv um solche, die aus den Stoffklassen der Azo-, Azomethin-, Methin- Anthrachinon-, Indanthron-, Pyranthrone-, Flavanthrone-, Benzanthrone-, Phthalocyanine-, Perylen-, Dioxazin-, Thioindigo- Isoindolin-, Isoindolinon-, Chinacridon-, Pyrrolopyrrol- oder Chinophthalonpigmente sowie Metallkomplexe von Azo-, Azomethin- oder Methinfarbstoffen oder Metallsalzen von Azoverbindungen ausgewählt sind, handelt..
- 25 11. Verfahren zur Blockierung der Beschrifbarkeit mittels Lasergravur von lasergiavurbeschrifteten Schichtaufbauten, dadurch gekennzeichnet, dass ein lasergravurbeschrifteter Schichtaufbau enthaltend wenigstens eine lasergravurbeschriftbar ausgerüstete thermoplastische Kunststoffschicht nach der Beschriftung mittels Lasergravur mit einer teil- oder vollflächigen IR-Strahlung reflektierenden oder absorbierenden Deckschicht versehen wird und die IR-Strahlung reflektierende oder absorbierende Deckschicht nach der Beschriftung mittels Lasergravur in Form einer mehrschichtigen Folie, die eine-mehrschichtige optische Interferenzfolie ist, auf den lasergravurbeschrifteten Schichtaufbau mittels eines Klebstoffes oder mittels Lamination aufgebracht wird.
- 30 12. Verfahren gemäß Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Klebstoff um einen latent reaktiven Klebstoff handelt.
- 35 13. Verwendung einer IR-Strahlung reflektierenden oder absorbierenden Folie zur Blockierung der Beschriftung mittels Lasergravur von lasergravurbeschrifteten Schichtaufbauten, bevorzugt von Sicherheitsdokumenten, besonders bevorzugt von Identifikationsdokumenten.

Claims

- 45 1. Laser gravure inscribed layer structure comprising at least one thermoplastic polymer layer modified so as to be inscribable by means of laser gravure and a top layer which reflects or absorbs IR radiation over part or all of its area, the top layer which reflects or absorbs IR radiation over part or all of its area comprising at least one IR-absorbing additive, and the IR-absorbing additive in the top layer being one selected from the substance classes of the azo, azomethine, methine, anthraquinone, indanthrone, pyranthrone, flavanthrone, benzanthrone, phthalocyanine, perylene, dioxazine, thioindigo, isoindoline, isoindolinone, quinacridone, pyrrolopyrrole or quinophthalone pigments and metal complexes of azo, azomethine or methine dyes or metal salts of azo compounds.
- 50 2. Laser gravure inscribed layer structure comprising at least one thermoplastic polymer layer modified so as to be inscribable by means of laser gravure and a top layer which reflects or absorbs IR radiation over part or all of its area, the top layer which reflects or absorbs IR radiation over part or all of its area consisting of a multilayer structure which is a multilayer optical interference film.

3. Laser gravure inscribed layer structure according to Claim 1 or 2, **characterized in that** the thermoplastic polymer layer modified so as to be inscribable by means of laser gravure comprises at least one laser-sensitive additive.
- 5 4. Laser gravure inscribed layer structure according to Claim 3, **characterized in that** the laser-sensitive additive is carbon black.
- 10 5. Laser gravure inscribed layer structure according to at least one of Claims 1 to 4, **characterized in that** the thermoplastic polymer of the thermoplastic polymer layer modified so as to be laser-inscribable is at least one thermoplastic polymer selected from polymers of ethylenically unsaturated monomers and/or polycondensates of bifunctional reactive compounds, preferably one or more polycarbonate(s) or copolycarbonate(s) based on diphenols, poly- or copolyacrylate(s) and poly- or copolymethacrylate(s), poly- or copolymer(s) with styrene, polyurethane(s), and polyolefin(s), poly- or copolycondensate(s) of terephthalic acid, poly- or copolycondensates of naphthalenedi-carboxylic acid, poly- or copolycondensate(s) of at least one cycloalkyl-dicarboxylic acid, polysulphones or mixtures of these, more preferably one or more polycarbonate(s) or copolycarbonate(s) based on diphenols or blends comprising at least one polycarbonate or copolycarbonate.
- 15 6. Laser gravure inscribed layer structure according to at least one of Claims 1 to 5, **characterized in that** the transmission of the top layer which reflects or absorbs IR radiation for radiation of wavelength from 800 to 1200 nm, preferably from 850 to 1100 nm, is not greater than 20%, preferably not greater than 15%, more preferably not greater than 10%, and the transmission for radiation of wavelength from 400 to 700 nm is greater than 60%, preferably greater than 70%.
- 20 7. Laser gravure inscribed layer structure according to at least one of Claims 1 to 6, **characterized in that** the layer structure has at least one layer comprising at least one thermoplastic polymer and at least one filler ("filled layer").
- 25 8. Laser gravure inscribed layer structure according to Claim 7, **characterized in that** the filler is a colour pigment or another filler for generation of translucence of the filled layer, preferably titanium dioxide, zirconium dioxide, barium sulphate or glass fibres.
- 30 9. Security document, preferably identification document, comprising at least one laser gravure inscribed layer structure according to at least one of Claims 1 to 8.
10. Process for blocking inscribability by means of laser gravure of laser gravure inscribed layer structures, **characterized in that** a laser gravure inscribed layer structure comprising at least one thermoplastic polymer layer modified so as to be laser gravure inscribable, after inscription by means of laser gravure, is provided with a top layer which reflects or absorbs IR radiation over part or all of its area, the top layer which reflects or absorbs IR radiation over part or all of its area comprising at least one IR-absorbing additive and the at least one IR-absorbing additive being one selected from the substance classes of the azo, azomethine, methine, anthraquinone, indanthrone, pyranthrone, flavanthrone, benzanthrone, phthalocyanine, perylene, dioxazine, thioindigo, isoindoline, isoindolinone, quinacridone, pyrrolopyrrole or quinophthalone pigments and metal complexes of azo, azomethine or methine dyes or metal salts of azo compounds.
- 35 11. Process for blocking inscribability by means of laser gravure of laser gravure inscribed layer structures, **characterized in that** a laser gravure inscribed layer structure comprising at least one thermoplastic polymer layer modified so as to be laser gravure inscribable, after inscription by means of laser gravure, is provided with a top layer which reflects or absorbs IR radiation over part or all of its area and the top layer which reflects or absorbs IR radiation, after inscription by means of laser gravure, is applied in the form of a multilayer film which is a multilayer optical interference film, to the laser gravure inscribed layer structure by means of an adhesive or by means of lamination.
- 40 12. Process according to Claim 11, **characterized in that** the adhesive is a latently reactive adhesive.
- 45 13. Use of a film which reflects or absorbs IR radiation for blocking of inscription by means of laser gravure of laser gravure inscribed layer structures, preferably of security documents, more preferably of identification documents.

55

Revendications

1. Structure de couches inscrite par gravure laser contenant au moins une couche plastique thermoplastique inscriptible

par gravure laser et une couche supérieure réfléchissant ou absorbant le rayonnement IR sur une partie ou sur l'ensemble de sa surface, la couche supérieure réfléchissant ou absorbant le rayonnement IR sur une partie ou sur l'ensemble de sa surface contenant au moins un additif absorbant l'IR et l'additif absorbant l'IR dans la couche supérieure étant choisi dans les classes de matières des pigments azo, azométhine, méthine, anthraquinone, indanthrone, pyranthrone, flavanthrone, benzanthrone, phtalocyanine, pérylène, dioxazine, thioindigo, isoindoline, isoindolinone, quinacridone, pyrrolopyrrole ou quinophtalone, ainsi que des complexes métalliques de colorants azo, azométhine ou méthine, ou des sels métalliques de composés azo.

2. Structure de couches inscrite par gravure laser contenant au moins une couche plastique thermoplastique inscriptible par gravure laser et une couche supérieure réfléchissant ou absorbant le rayonnement IR sur une partie ou sur l'ensemble de sa surface, la couche supérieure réfléchissant ou absorbant le rayonnement IR sur une partie ou sur l'ensemble de sa surface étant constituée d'une structure multicouche qui est un film d'interférence optique multicouche.
3. Structure de couches inscrite par gravure laser selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** la couche plastique thermoplastique inscriptible par gravure laser contient au moins un additif sensible aux lasers.
4. Structure de couches inscrite par gravure laser selon la revendication 3, **caractérisée en ce que** l'additif sensible aux lasers consiste en un noir de carbone.
5. Structure de couches inscrite par gravure laser selon au moins l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce que** le plastique thermoplastique de la couche plastique thermoplastique inscriptible par laser consiste en au moins un plastique thermoplastique choisi parmi les polymères de monomères éthyléniquement insaturés et/ou les polycondensats de composés réactifs bifonctionnels, de préférence en un ou plusieurs polycarbonates ou copolycarbonates à base de diphenols, poly- ou copolyacrylates et poly- ou copolyméthacrylates, poly- ou copolymères avec du styrène, polyuréthanes, ainsi que polyoléfines, poly-ou copolycondensats de l'acide téraphthalique, poly- ou copolycondensats de l'acide naphtalinedicarboxylique, poly- ou copolycondensats d'au moins un acide cycloalkyldicarboxylique, polysulfones ou leurs mélanges, de manière particulièrement préférée en un ou plusieurs polycarbonates ou copolycarbonates à base de diphenols ou des alliages contenant au moins un polycarbonate ou copolycarbonate.
6. Structure de couches inscrite par gravure laser selon au moins l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisée en ce que** la transmission de la couche supérieure réfléchissant ou absorbant le rayonnement IR pour le rayonnement de longueur d'onde de 800 à 1 200 nm, de préférence de 850 à 1 100 nm, est inférieure ou égale à 20 %, de préférence inférieure ou égale à 15 %, de manière particulièrement préférée inférieure ou égale à 10 %, et la transmission pour le rayonnement de longueur d'onde de 400 à 700 nm est supérieure à 60 %, de préférence supérieure à 70 %.
7. Structure de couches inscrite par gravure laser selon au moins l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce que** la structure de couches comprend au moins une couche contenant au moins un plastique thermoplastique et au moins une charge (« couche chargée »).
8. Structure de couches inscrite par gravure laser selon la revendication 7, **caractérisée en ce que** la charge consiste en un pigment coloré ou une autre charge permettant de générer une translucidité de la couche chargée, de préférence en du dioxyde de titane, du dioxyde de zirconium, du sulfate de baryum ou des fibres de verre.
9. Document de sécurité, de préférence document d'identification, contenant au moins une structure de couches inscrite par gravure laser selon au moins l'une quelconque des revendications 1 à 8.
10. Procédé de blocage de l'inscriptibilité par gravure laser de structures de couches inscrites par gravure laser, **caractérisé en ce qu'** une structure de couches inscrite par gravure laser contenant au moins une couche plastique thermoplastique inscriptible par gravure laser est munie d'une couche supérieure réfléchissant ou absorbant le rayonnement IR sur une partie ou sur l'ensemble de sa surface après l'inscription par gravure laser la couche supérieure réfléchissant ou absorbant le rayonnement IR sur une partie ou sur l'ensemble de sa surface contenant au moins un additif absorbant l'IR, et l'additif absorbant l'IR dans la couche supérieure étant choisi dans les classes de matières des pigments azo, azométhine, méthine, anthraquinone, indanthrone, pyranthrone, flavanthrone, benzanthrone, phtalocyanine, pérylène, dioxazine, thioindigo, isoindoline, isoindolinone, quinacridone, pyrrolopyrrole ou quinophtalone, ainsi que des complexes métalliques de colorants azo, azométhine ou méthine, ou des sels

métalliques de composés azo.

- 5 **11.** Procédé de blocage de l'inscriptibilité par gravure laser de structures de couches inscrites par gravure laser, **caractérisé en ce qu'** une structure de couches inscrite par gravure laser contenant au moins une couche plastique thermoplastique inscriptible par gravure laser est munie d'une couche supérieure réfléchissant ou absorbant le rayonnement IR sur une partie ou sur l'ensemble de sa surface après l'inscription par gravure laser et la couche supérieure réfléchissant ou absorbant le rayonnement IR est appliquée après l'inscription par gravure laser sous la forme d'une feuille multicouche qui est une feuille d'interférence optique multicouche, sur la structure de couches inscrite par gravure laser par un adhésif ou par stratification.
- 10 **12.** Procédé selon la revendication 11, **caractérisé en ce que** l'adhésif consiste en un adhésif réactif latent.
- 15 **13.** Utilisation d'une feuille réfléchissant ou absorbant le rayonnement IR pour bloquer l'inscription par gravure laser de structures de couches inscrites par gravure laser, de préférence de documents de sécurité, de manière particulièrement préférée de documents d'identification.

20

25

30

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2003055638 A [0005]
- US 20040198858 A1 [0006]
- DE 102007024298 B3 [0007]
- US 20050259326 A1 [0011]
- WO 200450766 A [0015]
- WO 200450767 A [0015]
- DE 19522397 A [0015]
- US 6693657 B [0015]
- WO 2006042714 A [0015]
- DE OS2407674 A [0025]
- DE 2407776 [0025]
- DE 2715932 [0025]
- DE OS1900270 A [0026]
- US 3692744 A [0026]
- DE 3832396 A [0037]
- FR 1561518 A [0037]
- EP 359953 A [0043]
- US 3610729 A [0068]
- US 3711176 A [0068]
- US 4446305 A [0068]
- US 4540623 A [0068]
- US 5448404 A [0068]
- US 5882774 A [0068]
- US 6531230 B [0068]
- US 6783349 B [0068]
- WO 9939224 A [0068]
- WO 03100521 A [0068]
- DE 1966931 A [0084]
- NL 7802830 A [0084]
- DE 102007054046 A [0096]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Kunststoff-Handbuch. Karl-Hanser-Verlag, 1973, vol. VIII, 695 ff [0022]
- Chemistry and Physics of Polycarbonates. **SCHNELL.** Polymer Reviews. Interscience Publishers, 1964, vol. 9 [0034]
- Polycarbonates. **D. FREITAG ; U. GRIGO ; P. R. MÜLLER ; H. NOUVERTNE.** Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. BAYER AG, 1988, vol. 11, 648-718 [0034]
- **DRES. U. GRIGO ; K. KIRCHNER ; P. R. MÜLLER.** Kunststoff-Handbuch, Band 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester. Carl Hanser Verlag, 1992, 117-299 [0034]
- **H. SCHNELL.** Chemistry and Physics of Polycarbonates. Interscience Publishers, 1964, 28 ff [0037]
- **D.G. LEGRAND ; J.T. BENDLER.** Handbook of Polycarbonate Science and Technology. Marcel Dekker, 2000, 72 ff [0037]
- **M. MATSUOKA.** Infrared Absorbing Dyes. Plenum Press, 1990 [0061]