

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 925 305**

51 Int. Cl.:

G01B 11/06 (2006.01)

G01N 21/23 (2006.01)

G01N 21/45 (2006.01)

G07D 7/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2009** **E 11152431 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.07.2022** **EP 2388551**

54 Título: **Método para autenticar una película de polímero**

30 Prioridad:

28.04.2008 GB 0807668

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

14.10.2022

73 Titular/es:

INNOVIA FILMS LIMITED (100.0%)
Station Road
Wigton, Cumbria CA7 9BG, GB

72 Inventor/es:

STEWART, ROBERT LAIRD

74 Agente/Representante:

PONTI & PARTNERS, S.L.P.

ES 2 925 305 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

Método para autenticar una película de polímero

La presente invención se refiere a un método para identificar una película de polímero birrefringente auténtica.

Las películas de polímero se usan cada vez más como sustratos en ámbitos donde la seguridad, autenticación, identificación y antifalsificación son importantes. Los productos en base a polímero en estas áreas incluyen por ejemplo billetes, documentos importantes (por ejemplo, documentos de identidad tales como, por ejemplo, pasaportes y certificados de título de propiedad, acciones y educativos), películas para embalar mercancía de alto valor con fines de antifalsificación y tarjetas de seguridad.

Los materiales de seguridad en base a polímero tienen ventajas en términos de seguridad, funcionalidad, durabilidad, rentabilidad, limpieza, procesabilidad y consideraciones medioambientales. Tal vez la más destacable entre estas es la ventaja de seguridad. Los billetes en base a papel, por ejemplo, pueden ser relativamente fáciles de copiar y la ocurrencia de falsificaciones en países con billetes en base a polímero es menor en comparación con billetes en base a papel. Los billetes en base a polímero también son más duraderos y se rompen con menos facilidad.

Los materiales de seguridad en base a películas de polímero se prestan a la incorporación de una variedad de características de seguridad visibles y ocultas. Desde la introducción de los primeros billetes de polímero aproximadamente hace 25 años, las características de seguridad han incluido dispositivos ópticamente variables (OVD), características de opacificación, hilos de seguridad de características de seguridad impresas, grabados en relieve, ventanas transparentes y rejillas de difracción. Además de características de seguridad complicadas también hay una ventaja más inmediata de que las temperaturas altas usadas en fotocopadoras suelen provocar la fusión o distorsión del material en base a polímero si falsificadores intentan simplemente copiar los materiales de seguridad (por ejemplo billetes) usando dichas máquinas.

Puede usarse una variedad de polímeros como sustratos de seguridad. Entre estos está la película de polipropileno. Los tres métodos principales para fabricar película de polipropileno son el método stenter, el método de colado y el método de burbuja.

En los métodos de colado y stenter, los gránulos de polímero típicamente se colocan en un extrusor y se calientan de modo que un extrudido se fuerza a salir de un troquel de corte sobre un rodillo de enfriamiento para formar una película (en el caso del método de colado) o una banda de polímero gruesa (en el caso del método stenter). En el método stenter, la banda de polímero gruesa se recalienta entonces y luego se estira a lo largo (denominada la "dirección de la máquina") y a lo ancho (denominada la "dirección transversal") para formar una película.

En el método de burbuja, el polímero se extrude no a través de un troquel de corte sino a través de un troquel anular, para formar un extruido relativamente grueso, en la forma de un cilindro hueco o una forma "tubo de desagüe" a través de la cual se sopla aire. El troquel anular está en la parte superior de un aparato que típicamente es el equivalente de varios pisos de altura (por ejemplo 40 a 50 metros). El extrudido se mueve hacia abajo y se calienta secuencialmente de modo que se expande para formar una burbuja. La burbuja luego se corta en dos medias burbujas, cada una de las cuales puede usarse individualmente como película "de una sola tira"; o alternativamente las dos mitades pueden comprimirse y laminarse juntas para formar una película de doble espesor (o la burbuja puede colapsar para formar una película de doble espesor). Típicamente hay tres anillos concéntricos en el troquel, de modo que el cilindro hueco es un extrudido de tres capas. Por ejemplo, puede haber una capa de núcleo de polipropileno con una capa de revestimiento de terpolímero en un lado y otra capa de revestimiento de terpolímero en el otro lado. En este caso la tira sola consistiría en tres capas con polipropileno en el medio y la tira doble consistiría en cinco capas debido a que la capa en el medio sería la misma capa de revestimiento (terpolímero) de cada media burbuja. Muchos otros arreglos y componentes son posibles, por ejemplo, en términos de la cantidad de anillos, tipo de capa de revestimiento, tipo de capa de núcleo, etc.

Por lo tanto el método de burbuja resulta en una delgada película (por ejemplo 10 a 100 micrones de espesor) al formar una burbuja mientras que el método stenter resulta en una película delgada al estirar el material. El método de burbuja resulta en una película homogéneamente estirada que es diferente y para algunos propósitos ventajosa en comparación con la película de stenter. La película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) está hecha mediante el proceso de burbuja por Innovia Films Ltd., Wigton, Reino Unido. Además del propileno, también pueden formarse otros polímeros (por ejemplo LLDPE, copolímeros de polipropileno/butileno) como películas delgadas usando el proceso de burbuja.

Sería deseable introducir características en una película usada como un sustrato para documentos de seguridad, documentos de identidad o documentos y artículos de valor que no sean evidentes para un posible usuario no autorizado o falsificador, y que incluso si son identificadas no puedan ser reproducidas fácilmente. La introducción de dichas características de seguridad también puede aplicarse a otros tokens o artículos que requieran verificación de autenticación, tales como documentos de ingreso y boletos.

El documento WO 2007/072426 divulga un método para fabricar una película retardante de polarización y al uso de dicha película en aplicaciones de seguridad.

El documento US 2006/0187452 divulga métodos para determinar el nivel de birrefringencia del material óptico tal como una película polimérica.

- 5 El documento 5.737.298 divulga una técnica para verificar la autenticidad de una variedad particular de discos ópticos pirateados usando un polarímetro.

El documento JP 2005254643 divulga una película transparente multicapa que tiene una propiedad de desplazamiento azul en la cual la película de dos índices refractivos diferentes se lamina secuencialmente.

- 10 El documento US 2005/0109984 divulga un método para autenticar que un polímero de prueba es un polímero que puede ser autenticado usando un compuesto termocrómico.

El documento WO 2005/086099 divulga un sistema de detección de autenticidad de moneda usando una pluralidad de sensores optoelectrónicos con propiedades de transmisión y reflectancia.

- 15 El documento GB 2328180 divulga un dispositivo de seguridad que comprende una película birrefringente. La película tiene regiones birrefringentes de diferentes espesores de modo que cuando se observa un material por un visualizador polarizante, se exhibe un patrón. La película puede tener patrones con indicios de seguridad usando un láser CO₂ que funde o elimina las regiones de modo que destruyen la propiedad birrefringente de la película. El dispositivo puede estar recubierto con una capa de laca y una capa de metal. El dispositivo puede aplicarse a un billete o incorporarse en una etiqueta o película de estampado en caliente.

- 20 El documento WO 2004/087795 divulga una película de polipropileno orientada biaxialmente que tiene dispersados en la misma absorbentes UV similares a barras rígidas compatibles con el polímero a concentraciones típicas de aproximadamente 0,01% p/p. Estos absorbentes se alinean preferentemente a lo largo de uno de los dos ejes de orientación de la película y permiten que la anisotropía en la película se detecte de manera encubierta por la diferencia en los espectros de fluorescencia UV de la película a lo largo de cada eje. Esto proporciona un medio encubierto para autenticar la película, que es útil como un sustrato para las aplicaciones de seguridad.

- 25 El documento US 4849623 divulga un sistema y método para determinar la anisotropía de una muestra de una lámina de transmisión de luz, en la cual la superficie de la muestra se irradia con una luz polarizada que se dirige a través de la muestra a un elemento analizador. El plano polarizante del analizador se empareja o mantiene en una relación angular predeterminada con el plano polarizante de la luz polarizada. La muestra se rota con respecto al elemento analizador de modo que la anisotropía óptica puede determinarse a partir de la relación entre el ángulo de rotación y la salida de luz medida.

- 30 La presente invención proporciona un método para identificar una película de polímero birrefringente auténtica que comprende medir la birrefringencia de la película al medir la variación en la intensidad de luz que pasa a través de los polarizadores cruzados cuando la película se coloca entre los polarizadores y ya sea la película se rota o los polarizadores se rotan a la vez que se mantiene la misma configuración rotacional entre sí, y determinar si dicha película es auténtica teniendo en cuenta si la película cumple con un criterio predefinido específico de birrefringencia en base a la medición obtenida en dicho paso de medición.

Preferiblemente la película es una película multicapa y se mide la birrefringencia de una capa de núcleo en la misma.

- 40 La birrefringencia, o doble refracción, es una propiedad de materiales provocada por diferencias en los índices refractivos del material para las dos polarizaciones diferentes: s y p. El efecto resultante se manifiesta como una rotación del ángulo de polarización de luz siendo transmitida a través del material; el efecto se inicia a través de una interacción interfacial y se propaga a través del material birrefringente; el grado de birrefringencia observado es un producto de la interacción interfacial inicial (es decir el ángulo de incidencia) y la longitud de la trayectoria posterior a través del material. La birrefringencia puede observarse de diferentes maneras, como se ejemplifica a continuación.

El método para identificar una película de polímero birrefringente auténtica también puede comprender medir el espesor de una capa en la misma mediante interferometría de luz blanca.

Dicha medición se hace preferiblemente en una capa de núcleo de la película.

- 50 Los materiales de película delgada transparente reflejan las superficies delantera y trasera; la luz reflejada de ambas superficies diferirá en longitudes de trayectoria en una distancia determinada en el espesor de la capa transparente y el ángulo de incidencia de la luz. Las ondas de luz reflejadas sufrirán entonces cambios de fase relacionados con las diferencias de la longitud de la trayectoria. Una diferencia de longitud de trayectoria igual a $[(2n+1)*\lambda/2]$ de un haz de luz (donde $n=0,1,2,3...$ y λ =longitud de onda) provocará que las ondas de retorno estén completamente fuera de fase y, por lo tanto, resultará en interferencia destructiva, cancelando cualquier luz reflejada. Una diferencia de longitud de trayectoria igual a $n\lambda$ provocará que las ondas de luz de retorno estén

completamente en fase entre sí en un estado conocido como interferencia constructiva, por la cual la luz de retorno es dos veces más intensa que antes. Las longitudes de trayectoria entre estas dos condiciones provocará grados de intensificación intermedios o la cancelación de la luz de retorno. La interferometría es una serie de técnicas que utilizan el fenómeno anterior para medir distancias y espesores de materiales.

- 5 La interferometría monocromática usa una fuente de longitud de onda única para medir una única respuesta de interferencia. Esta técnica funciona bien en aplicaciones tales como perfilometría de superficie o en la medición de películas ópticas delgadas donde el espesor del sustrato es razonablemente bien conocido. Sin embargo, su uso como un método de verificación de seguridad es limitado por la pequeña cantidad de datos devueltos (un único patrón de interferencia) y la posibilidad de que los patrones resultantes podrían ser generados por espesores bastante diferentes (la fórmula anterior ilustra que la misma interferencia puede generarse mediante longitudes de trayectoria de $\lambda/2$, $3\lambda/2$, $5\lambda/2$, $7\lambda/2$...).

- 10 A diferencia de la interferometría monocromática, la interferometría de luz blanca se usa en la presente invención. El solicitante ha encontrado que es más adecuada para medir películas de polímero de múltiples capas en aplicaciones de seguridad. La interferometría de luz blanca mide el patrón de interferencia generado por un material por un rango de longitud de onda definido por el rango y resolución del espectrómetro usado. Una película con una longitud de trayectoria de interferencia de cualquier tamaño dado generará interferencia por el rango espectral bajo análisis. Sin embargo, el grado de interferencia se determinará por cuán dentro o fuera de fase se vuelvan las ondas reflejadas de una longitud de onda particular. Por lo tanto, el espectro obtenido en un interferómetro de luz blanca estará compuesto de una cantidad de franjas de tamaños diferentes, la más grande de las cuales será para aquellos valores de n que son más simples de resolver. El espesor de una capa puede determinarse de manera confiable a través de una transformación de Fourier de los datos para proporcionar la frecuencia de las franjas. Una ventaja adicional de la interferometría de luz es que los datos recopilados son suficientes para permitir la medición de múltiples capas de interferencia y la resolución del espesor individual de esas capas con una única medición.

- 25 La presente invención permite que una película sea segura en sí misma. En la presente invención se observan las características inherentes particulares de la película y, no hay necesidad de añadir ninguna característica de seguridad o identificación adicional. Esta identificación permite la autenticación con fines de seguridad y también permite que se determine el origen de la película.

- 30 Las películas referidas en la presente son en general materiales con forma de lámina y pueden proporcionarse como láminas individuales, o como un material de tira que puede procesarse posteriormente (mediante troquelado, por ejemplo) para proporcionar materiales en forma de lámina o artículo. Cuando se hace referencia a "película" en la presente memoria descriptiva se pretende incluir, a menos que se indique expresamente lo contrario, películas en forma de láminas, artículo o tira.

- 35 La película puede comprender una película de poliolefina, por ejemplo mezclas de polietileno, polipropileno, mezclas de los mismos y/u otras poliolefinas conocidas. La película polimérica puede realizarse mediante cualquier proceso conocido en la técnica, incluyendo, a modo no taxativo, lámina fundida, película fundida o película soplada. La película o lámina puede ser de construcción monocapa o de múltiples capas. Preferiblemente la película o lámina es de construcción de múltiples capas con al menos una capa de núcleo en la misma. En el caso de una construcción de monocapa, la monocapa es la capa de núcleo. En el caso de que se proporcionen múltiples capas de núcleo, la medición del espesor de una capa de núcleo mediante interferometría de luz blanca, o la medición de la birrefringencia de una capa de núcleo, puede hacerse en solo una y/o en más de una de las capas de núcleo. La película puede recubrirse opcionalmente, por ejemplo, con opacificadores. La invención puede ser particularmente aplicable a películas que comprenden películas de polipropileno con cavitación o sin cavitación, con un núcleo de polipropileno y capas de revestimiento con un espesor básicamente por debajo del espesor de la capa de núcleo y formadas por ejemplo a partir de copolímeros de etileno y propileno o terpolímeros de propileno, etileno y butileno. La película puede comprender una película de polipropileno orientada biaxialmente (BOPP), que puede prepararse como películas equilibradas usando relaciones de estiramiento en dirección de la máquina y en dirección transversal básicamente iguales o pueden estar desequilibradas, cuando la película está significativamente más orientada en una dirección (DM o DT). Puede usarse estiramiento secuencial, en el cual rodillos calientes efectúan el estiramiento de la película en la dirección de la máquina y se utiliza una secadora tipo stenter entonces para efectuar el estiramiento en la dirección transversal. De manera alternativa, puede usarse el estiramiento simultáneo, por ejemplo, usando el denominado proceso de burbujas o estiramiento tipo stenter con estirador simultáneo.

- 55 Las películas utilizadas de acuerdo con la presente invención pueden ser de una variedad de espesores de acuerdo con los requisitos de la solicitud. Por ejemplo, pueden ser de aproximadamente 5 a aproximadamente 240 μm de espesor, preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 120 μm de espesor, más preferiblemente de aproximadamente 12 a aproximadamente 100 μm de espesor, y más preferiblemente de aproximadamente 14 a aproximadamente 80 μm de espesor. Varias capas de películas de acuerdo con la invención pueden laminarse juntas para formar sustratos relativamente gruesos para su uso como, por ejemplo, tarjetas de seguridad y similares.

El espesor de dichas estructuras laminadas puede ser considerablemente más alto que el espesor máximo preferido de la película sin laminar, por ejemplo 250µm o incluso mayor.

La película puede comprender uno o más materiales aditivos. Los aditivos pueden comprender: tintes; pigmentos, colorantes; recubrimientos metalizados y/o pseudometalizados (por ejemplo, aluminio); lubricantes, antioxidantes, agentes tensioactivos, auxiliares de rigidez, potenciadores de brillo, prodegradantes, materiales de atenuación de UV (por ejemplo, estabilizadores de luz UV); aditivos de sellabilidad; adherentes, agentes contra la formación de bloques, aditivos para mejorar la adhesión de tinta y/o imprimibilidad, agentes de reticulación (tales como resina de melamina formaldehído); capa adhesiva (por ejemplo, un adhesivo sensible a la presión); y/o una capa de liberación de adhesivo (por ejemplo para su uso como el material de refuerzo en el método de placa de despegue para hacer etiquetas). Aditivos adicionales comprenden los que reducen el coeficiente de fricción (COF) tal como un terpolímero.

Aditivos adicionales comprenden aditivos particulados inertes, preferiblemente que tengan un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 0,2 µm a aproximadamente 4,5µm, más preferiblemente de aproximadamente 0,7 µm a aproximadamente 3,0 µm. Disminuir el tamaño de partícula mejora el brillo de la película. La cantidad de aditivo, preferiblemente esférico, incorporado en la o cada capa es deseablemente en exceso de aproximadamente 0,05%, preferiblemente de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 0,5%, por ejemplo, aproximadamente 0,15%, en peso. Dichos aditivos particulados inertes pueden comprender un aditivo inorgánico u orgánico, o una mezcla de dos o más de dichos aditivos.

Aditivos inorgánicos particulados adecuados incluyen películas inorgánicas tales como talco, y particularmente óxidos de metal o metaloides, tales como alúmina y sílice. Además pueden emplearse microperlas o microesferas sólidas o huecas, de vidrio o cerámica. Un aditivo orgánico adecuado comprende partículas, preferiblemente esféricas, de una resina acrílica y/o metacrílica que comprende un polímero o copolímero de ácido acrílico y/o ácido metacrílico. Dichas resinas pueden estar reticuladas, por ejemplo, mediante la inclusión en las mismas de un agente de reticulación, tal como una resina de melamina formaldehído metilada. La promoción de reticulación puede ser asistida por la provisión de agrupaciones funcionales apropiadas, tales como agrupaciones hidroxí, carboxí y amido, en el polímero acrílico y/o metacrílico.

Los agentes clarificadores pueden ser aditivos particularmente preferidos para reducir el nivel de opacidad de una película que puede ser autenticada y aumentar así la resistencia de la señal de la película cuando se somete a interferometría de luz blanca, por ejemplo. Las películas de baja opacidad pueden permitir la posibilidad de usar interferómetros de luz blanca desintonizados para producir una señal medible con fuentes de luz más pequeñas, rangos de longitud de onda más estrechos (tales como los emitidos por LED de luz blanca, por ejemplo) tiempos de integración más cortos y/o componentes y sensores ópticos menos demandantes.

Por consiguiente, la invención contempla específicamente el uso de un dispositivo emisor de luz desintonizado y/o una fuente LED de luz blanca en medición de interferometría de una película que comprende uno o más agentes clarificadores.

Agentes clarificadores adecuados pueden incluir sales diestéricas de ácido fosfórico, tales como 2,2'-metilenbis(4,6,-di-terc-butilfenil)fosfato de sodio; sales de ácidos mono- o poli-carboxílicos, tales como benzoato de sodio y t-butilbenzoato de aluminio; derivados de sorbitol tales como dibencilidenosorbitol o sus derivados sustituidos por alquilo C₁-C₈, tales como metil-, etil- o dimetil-dibencilidenosorbitol; aditivos inorgánicos tales como sílice, caolina o talco; o mezclas de dos o más de los mismos. Otros agentes clarificadores adecuados, o combinaciones de los mismos serán conocidos para los destinatarios expertos o con referencia a, por ejemplo, el Manual de Aditivos Plásticos, 5ta ed.; Zweifel, H., Ed.; Hanser Publ: Munich, 2001.

Algunos o todos los aditivos deseados enumerados anteriormente pueden agregarse juntos como una composición para recubrir la lámina de la presente invención y/o formar una nueva capa que podría en sí estar recubierta (es decir formar una de las capas internas de una lámina de múltiples capas final) y/o podría formar la capa externa o superficial de la lámina. Alternativamente algunos o todos los aditivos precedentes pueden agregarse de manera separada y/o incorporarse directamente en la mayor parte de la lámina opcionalmente durante y/o antes de la formación de la lámina (por ejemplo, incorporarse como parte de la composición de polímero original por cualquier medio adecuado, por ejemplo, formación de compuestos, combinación y/o inyección) y, por lo tanto, pueden o no formar capas o recubrimientos como tales.

Dichos aditivos pueden agregarse a la resina de polímero antes de que se haga la película o pueden aplicarse a la película hecha como un recubrimiento u otra capa. Si el aditivo se agrega a la resina, la mezcla de los aditivos en la resina se realiza al mezclarla en polímero fundido mediante técnicas comúnmente usadas tales como laminado, mezclado en una mezcladora tipo Banbury o mezclado en un cilindro extrusor y similar. El tiempo de mezclado puede acortarse al mezclar los aditivos con partículas de polímero sin calentar de modo de alcanzar una distribución básicamente uniforme del agente en la masa de polímero, reduciendo así la cantidad de tiempo necesario para el mezclado intensivo a temperatura de fundido. El método más preferido es componer los aditivos con resina en un extrusor de doble tornillo para formar concentrados que se mezclan entonces con las resinas de la estructura de la película inmediatamente antes de la extrusión.

La formación de una película de la invención (opcionalmente orientada y opcionalmente termoendurecida como se describe en la presente) que comprende una o más capas y/o recubrimientos adicionales se efectúa convenientemente mediante cualquier técnica de laminado o recubrimiento bien conocida en la técnica.

- 5 Por ejemplo una capa o recubrimiento puede aplicarse a otra capa base mediante una técnica de coextrusión en la cual los componentes poliméricos de cada una de las capas están coextruidos en contacto íntimo mientras que cada una todavía está fundida. Preferiblemente, la coextrusión se efectúa a partir de un troquel anular de múltiples canales de modo que los componentes poliméricos fundidos que constituyen las capas individuales respectivas de la película de múltiples capas se fusionan en sus límites dentro del troquel para formar una única estructura compuesta que luego se extrude por un orificio de troquel común en la forma de un extruido tubular.
- 10 Una película de la invención también puede estar recubierta con uno o más de los aditivos descritos en la presente usando técnicas de recubrimiento convencionales de una solución o dispersión del aditivo en un disolvente o dispersante adecuado. Un látex acuoso (por ejemplo, preparado mediante la polimerización de los precursores de polímero de un aditivo polimérico) en una emulsión acuosa en la presencia de un agente emulsionante apropiado es un medio preferido a partir del cual se aplica un aditivo o recubrimiento polimérico.
- 15 Pueden aplicarse recubrimientos y/o capas a cualquiera o ambas superficies de la lámina. El recubrimiento y/o capa o cada uno de ellos puede aplicarse secuencialmente, simultáneamente y/o posteriormente a cualquiera o todos los otros recubrimientos y/o capas. Si un recubrimiento de barrera de gas de la presente invención se aplica a solo un lado de la lámina (que es preferido), otros recubrimientos y/o capas pueden aplicarse ya sea al mismo lado de la lámina y/o en el reverso (otro lado) de la lámina.
- 20 Adicionalmente o alternativamente pueden proporcionarse capas adicionales en la película mediante la coextrusión a través de un troquel de múltiples anillos, para producir, por ejemplo, dos, tres, cuatro o más capas en el coextruido que sale del troquel.
- 25 Una composición de recubrimiento puede aplicarse a la superficie tratada de la lámina (tal como la película de polímero) de cualquier manera adecuada tal como mediante impresión de huecograbado, recubrimiento con rodillo, recubrimiento con varilla, inmersión, pulverización y/o usando una barra de recubrimiento. Además, pueden usarse disolventes, diluyentes y adyuvantes en estos procesos según se desee. El líquido en exceso (por ejemplo, una solución acuosa) puede eliminarse mediante cualquier medio adecuado tal como rodillos de presión, cuchillas raspadoras y/o cuchillas de aire. La composición del recubrimiento se aplicará normalmente en una cantidad tal que se depositará luego del secado, una capa lisa, distribuida uniformemente que tiene un espesor de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 10 μm , preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 μm . En general, el espesor del recubrimiento aplicado es tal que es suficiente para impartir las características deseadas a la lámina de sustrato. Una vez aplicada a la lámina un recubrimiento puede secarse posteriormente mediante aire caliente, calor radiante o mediante cualquier otro medio adecuado para proporcionar una lámina de la presente invención con las propiedades deseadas.
- 30 Además sería posible usar combinaciones de más de uno de los métodos anteriores para aplicar aditivos y/o componentes de los mismos a una película. Por ejemplo uno o más aditivos pueden incorporarse en la resina antes de hacer la película y dicho o dichos aditivos pueden estar recubiertos sobre la superficie de la película.
- 35 En una película de múltiples capas de acuerdo con la invención que tiene al menos una capa de sustrato y una capa de revestimiento, la capa de revestimiento es preferiblemente imprimible con tinta. La capa de revestimiento tiene un espesor de aproximadamente 0,05 μm a aproximadamente 2 μm , preferiblemente de aproximadamente 0,1 μm a aproximadamente 1,5 μm , más preferiblemente de aproximadamente 0,2 μm a aproximadamente 1,25 μm , más preferiblemente de aproximadamente 0,3 μm a aproximadamente 0,9 μm .
- 40 La película puede tener al menos una región en la misma que tiene una opacidad reducida en comparación con la película circundante. La opacidad de la película puede ser al menos parcialmente proporcionada por la presencia en la película de regiones con vacíos (con cavitación). Dichas regiones con vacíos pueden ser creadas, por ejemplo, al proporcionar en la película al menos un agente de formación de vacíos. La producción de películas con vacíos es conocida, por supuesto, y puede usarse cualquier agente de formación de vacíos adecuado aquí. Los agentes de formación de vacíos son en general materiales particulados y pueden seleccionarse a partir de materiales orgánicos, inorgánicos o poliméricos. El documento US 4.377.616 de Mobil Oil Corporation describe una cantidad de estos. Los agentes de formación de vacíos pueden ser particulados básicamente esféricos en la naturaleza o pueden tener una relación de aspecto más alta. Por ejemplo, pueden usarse los agentes de formación de vacíos descritos en el documento WO-A-03/033574.
- 45 La opacidad de la película puede complementarse con materiales adicionales que no sean agente de formación de vacíos, sino que sean agentes opacificantes. Los rellenos inorgánicos tales como TiO_2 pueden mencionarse con relación a este punto.
- 50
- 55

La invención es particularmente útil cuando la película es una película hecha mediante el proceso de burbujas. El proceso de burbujas resulta en películas que tienen una orientación equilibrada, espesor uniforme y bien definido y otras propiedades (alta resistencia a la tensión, baja elongación, alto brillo y claridad, buena resistencia a

perforaciones y fisuras por flexión, resistencia a aceites y grasas, buena impermeabilidad) que definen una "firma" de la película que indica que se ha preparado mediante el proceso de burbujas.

Intentos previos para garantizar la seguridad de la película han incluido la incorporación de uno o más identificadores en la película en bajas concentraciones, en un intento por identificar la película al detectar una respuesta de estimulación. Sin embargo, la incorporación de identificadores agrega coste y complejidad, y puede interferir con otros aditivos. La presente invención permite la evaluación y análisis de la información que está inherentemente y ya escrita en la estructura de la película. Es preferible que la identificación de la presente invención incluya la identificación de una capa de núcleo en lugar de una capa de superficie, mejorando así la seguridad al autenticar una capa que está envuelta dentro de la película hasta el punto que la alteración o manipulación de dicha capa sería muy trabajosa y difícil.

Para diferenciar entre las películas (por ejemplo, películas de BOPP y otras) puede medirse el espesor general de la película, así como el espesor de las capas individuales, por ejemplo, una capa de laminación. Esto permite la determinación de características particulares que son dependientes de procesos particulares, por ejemplo, un proceso de burbuja particular. La firma birrefringente única de la película se evalúa y usa para determinar si la película fue hecha mediante un proceso particular y, por consiguiente, si, por ejemplo, un billete es genuino o una falsificación.

La birrefringencia depende de la anisotropía del material y las películas hechas mediante un proceso de burbuja tienen diferentes anisotropías y, por lo tanto, propiedades birrefringentes diferentes a las películas hechas mediante otros procesos. Más aun, las condiciones precisas usadas en el proceso de burbuja afectarán la firma birrefringente.

Por lo tanto, la presente invención reconoce que, en lugar de precisar agregar características de seguridad e identificación, las propiedades inherentes de las películas hechas mediante procesos particulares, tales como el proceso de burbuja, son únicas y actúan como una firma.

Los procesos de autenticación de la presente solicitud, y los dispositivos usados para dichos procesos, son en general aplicables a un rango de materiales de película de polímero, y pueden adaptarse a sustratos y espesores específicos por los criterios conocidos en la técnica. En cuanto a la autenticación por medición de espesor usando interferometría de luz, se determina un rango de longitud de onda del espectrómetro mediante el espaciado de la rejilla del espectrómetro, la longitud del arreglo del detector y la longitud focal de la óptica del espectrómetro. El rango de espesor que puede medirse es relativo al tamaño del rango espectral usado. En la presente invención se prefiere medir los espesores de entre 0,5 y 100µm, que corresponde a un rango espectral de aproximadamente 500 - 1000nm. Dependiendo del tipo de dispositivo usado, el deseo de un rango espectral grande puede ponderarse con respecto a otros factores, particularmente en pequeños dispositivos. Los factores que requieren idealmente un equilibrio en un pequeño dispositivo incluyen el rango espectral, la resolución espectral y el ancho de hendidura; estos factores determinan el rango de espesor posible, la capacidad de resolver capas delgadas y el tiempo tomado para obtener una respuesta. En un pequeño dispositivo, un rango espectral grande puede ser desviado por el usuario de ranuras más angostas de modo de obtener una resolución satisfactoria, suficiente sensibilidad y tiempos de medición aceptables. De acuerdo con la invención, pueden proporcionarse dispositivos que sean específicos para la autenticación de un espesor definido particular.

El tiempo de detección del espectrómetro se determina por la cantidad mínima de tiempo necesaria para saturar el arreglo del detector en el espectrómetro. Por consiguiente, cuanto más brillante sea la luz, más rápida será la saturación. Sin embargo, el deseo de tiempos de detección rápidos debe ponderarse con respecto a la necesidad de evitar el daño por calor a la película que se autentica. El uso de una fuente de luz pulsada, tal como una lámpara de destellos blanca de xenón de pulsos cortos, puede mitigar este problema.

Por consiguiente, la presente invención puede involucrar el uso de una fuente de luz pulsada en la medición.

Una unidad de detección que está diseñada para llevar a cabo el método de la presente invención puede adaptarse para reconocer las características de la firma específica de un material en base a polímero seguro. La unidad de detección puede usarse para verificar la autenticidad de los materiales; por ejemplo en bancos, cajeros automáticos o lectores de billetes usados por cajeros.

Por lo tanto, la presente invención hace uso de una medición de birrefringencia y opcionalmente también interferometría al determinar la autenticidad de un artículo de seguridad en base a película de polímero.

La interferometría depende de la interferencia óptica entre los rayos que se reflejan desde diversas superficies dentro de una película. La interferencia brinda una medición de la longitud de la trayectoria óptica entre las superficies y, por lo tanto, el espesor de la película (o capa). La homogeneidad de los límites entre las capas también afecta la medición. El reflejo ocurre cuando las capas tienen diferentes índices refractivos.

La interferometría usada en la presente invención es interferometría de luz blanca debido a que la interferometría monocromática no es lo suficientemente distintiva.

Típicamente un haz de luz angosto está dirigido al material a medir, y el detector detecta la luz reflejada de los límites entre las capas. Se obtiene una serie de picos en un interferograma, mostrando la ubicación de las capas correspondientes. Por lo tanto es posible inspeccionar rápidamente las películas y tiras de múltiples capas, sin precisar hacer contacto o analizar destructivamente los materiales.

- 5 La orientación en polímeros no solo afecta las propiedades (mecánica, óptica, de barrera y otras) sino que también afecta la birrefringencia debido a la anisotropía en los índices refractivos. La birrefringencia es la separación de luz en dos rayos provocada por dicha anisotropía y es claramente una función del proceso de preparación de la película. Por ejemplo, las películas de BOPP producidas por el proceso de burbuja tienen un carácter anisotrópico particular debido al estiramiento uniforme.

- 10 La película es preferiblemente una película de burbuja colapsada, es decir, contiene dos medias burbujas laminadas juntas. La capa de laminación es preferiblemente un terpolímero.

Algunos aspectos de la invención se describirán ahora a modo de ejemplo en detalle no limitante en referencia a las Figuras 1 a 3 que muestran componentes del aparato para diferentes métodos para observar la birrefringencia de acuerdo con la presente invención.

- 15 Con referencia a la Figura 1, un primer método para observar la birrefringencia es a través del uso de polarizadores cruzados. Los polarizadores lineales permiten que un tipo de luz polarizada, sea s o p, pase a través de ellos, de modo que cuando un segundo polarizador lineal está presente y torcido 90° relativo al primero, se filtra la luz restante de tipo polarizado único; esta técnica se denomina usar polarizadores cruzados. Los materiales birrefringentes rotan de manera efectiva el eje de polarización y, por lo tanto, cuando se colocan entre dos
20 polarizadores cruzados afectan la luz que se permite pasar a través de ellos.

- Rotar el material birrefringente mientras está entre los polarizadores cruzados provoca que la intensidad de luz varíe a medida que los ángulos de birrefringencia se alteran. Las películas de polímero delgadas operan en el primer orden de birrefringencia y tenderán a rotar la luz entre 0 y 90° ; un material completamente birrefringente variará de la falta de mejoras en la transmisión entre los polarizadores a eliminar el efecto del primer polarizador
25 al rotar la luz que pasa a través del segundo. Este comportamiento forma la base de un método para medir la birrefringencia de las películas; la muestra se coloca típicamente entre dos filtros de polarización cruzada motorizados que luego rotan a través de 360° a la vez que mantienen la misma configuración de rotación entre sí, la luz pasa de una fuente a través del filtro/muestra/filtro y su intensidad se mide usando un fotodiodo. La intensidad medida seguirá dos ciclos de 180° , cuyos valores máximo y mínimo estarán relacionados con la birrefringencia de
30 esa película.

- Con referencia a la Figura 2, un segundo método para la medición de la birrefringencia es usar dos filtros de polarización lineal con forma circular que están compuestos de sectores de material, teniendo cada uno su propio ángulo de polarización que está relacionado con la posición angular del sector en la óptica circular. Si dos de estas
35 ópticas están diferenciadas por sus orientaciones s y p, entonces la combinación de ambas actuará como polarizadores cruzados para cada sector. Una única fuente de luz puede usarse para iluminar una muestra colocada entre dos de dichos polarizadores y la luz transmitida de cada sector puede alimentarse en una fibra óptica que a su vez tiene la intensidad transmitida medida usando un fotodiodo. De esta manera, el comportamiento birrefringente de la película puede medirse en una única medición sin rotar los polarizadores - la resolución de dicha medición dependerá del tamaño angular de cada uno de los sectores - por ejemplo los sectores tan grandes
40 como 20° proporcionarían dieciocho mediciones y serían más que suficientes para los hallazgos de la transmisividad máxima y mínima.

- Con referencia a la Figura 3, un tercer método para la medición de la birrefringencia es el uso de una cuña de cuarzo. En este caso, el material birrefringente se coloca entre un filtro de polarización y una cuña de cuarzo calibrada a la vez que la luz se hace pasar hacia un sistema de inspección que mide las posiciones de franjas en la cuña.
45

Para diferenciar entre la película genuina designada y otras, se han empleado dos métodos en combinación que permiten que el usuario elimine otros tipos de película, es decir, películas falsificadas designadas:

1. Interferometría de luz blanca: medir el patrón de interferencia generado por las capas de un sustrato por el espectro visible suministra al usuario el espesor de las capas dentro de un sustrato, el conocimiento de estas capas
50 elimina las películas más delgadas, las películas que se han laminado juntas (laminación posterior al proceso produce capas de laminación mucho más gruesas) y las películas del espesor correcto con la composición de capa por capa incorrecta. Esto elimina las películas fundidas (debido a sus espesores) y limita gravemente la elección de películas de BOPP que el falsificador podría usar.

2. Birrefringencia: La película de BOPP hecha mediante el proceso stenter está orientada más en la dirección transversal que la dirección de la máquina, y entonces es considerablemente más birrefringente que las películas
55 de BOPP hechas mediante el proceso de burbuja doble. La birrefringencia puede controlarse de manera precisa usando el proceso de burbuja doble y también puede proporcionar una firma única que puede eliminar aún más películas.

La combinación de ambas pruebas también puede eliminar películas que no son PP debido al espesor, orientación o limitaciones de coextrusión.

Se designó un protocolo en el cual se asignaron varios niveles de seguridad (siendo el Nivel 1 el menos seguro; siendo el Nivel 6 el más seguro) a métodos para determinar si un material contiene una película de aproximadamente un espesor de x micrones preparada al hacer colapsar una burbuja, cada mitad de la cual tiene un espesor de aproximadamente $x/2$ micrones y contiene BOPP como capa de núcleo y terpolímero como capas de revestimiento (las dos capas de revestimiento interno resultan entonces en una capa de laminación).

Nivel 1: diferenciar entre un producto real y uno falso en base a diferencias de espesor.

Nivel 2: diferenciar entre una película birrefringente y una no birrefringente (es decir stenter o no).

Nivel 3: diferenciar entre estructuras de película (es decir si la película está hecha a partir de dos mitades laminadas de un espesor de $x/2$ micrones o no).

Nivel 4: diferenciar entre películas sin burbuja no birrefringentes hechas a partir de dos mitades $x/2\mu\text{m}$ laminadas y una película de burbujas.

Nivel 5: diferenciar entre películas de burbuja que han sido sometidas a laminación de burbujas colapsadas, y otras que han sido laminadas posteriormente en un proceso separado - habrá diferencias en espesor y birrefringencia).

Nivel 6: diferenciar entre películas de burbuja colapsadas de x micrones producidas por un proceso de burbuja particular a diferencia de un proceso de burbuja diferente.

La detección a cualquier nivel indica un éxito - el nivel 1 elimina 99% de las películas comerciales disponibles; la detección del nivel 2 elimina las películas más comunes que son similares a BOPP preparadas con burbujas. El nivel 4 se consideró un nivel aceptable de éxito. Sin embargo, actualmente el detector opera al nivel 5 y, entonces, se considera que está a salvo de todo menos de un intento determinado poco realista (es decir, configurar un proceso de burbuja doble - incluso entonces, podría no engañar al detector).

La escala anterior no sugiere que la falsificación de la película sea imposible - hay métodos no estándar y aún desconocidos de lograr una película estructurada de manera similar. Sin embargo, falsificar la película implicaría una cantidad considerable de habilidad de parte del falsificador.

Es más probable que el falsificador compre y no haga la película falsificada. Existen varias fuentes que pueden dividirse en tres agrupaciones principales:

1. Películas fundidas o sopladas - las películas fundidas están hechas mediante la extrusión de polímero a través de un troquel sobre un rodillo enfriado. Las películas sopladas están hechas mediante la extrusión de un polímero a través de un troquel circular e inflando una burbuja en el estado semifundido. Las películas fundidas y las películas sopladas no están típicamente orientadas o están levemente orientadas y es así que tienen una estabilidad dimensional inferior (es decir, pueden estirarse fácilmente) y óptica y control del espesor más deficientes.

2. Películas unilaterales - las películas unilaterales están hechas mediante extrusión a través de un troquel y estiramiento en la dirección de la máquina. Las películas unilaterales son altamente orientadas, tienen óptica más deficiente y mala estabilidad dimensional en la dirección transversal.

3. Películas orientadas biaxialmente - las películas orientadas biaxialmente están comercialmente disponibles por Innovia Films Limited y por una cantidad de otros vendedores. Los grados comerciales de BOPP de muchos vendedores están hechos en general por el proceso stenter donde el PP es extruido a través de un troquel sobre un rodillo enfriado, estirado en la dirección de la máquina por los rodillos calentados y estirado en la dirección transversal en un marco de tensamiento. Estas películas tienen una naturaleza anisotrópicas a diferencia de BOPP que está hecho mediante el proceso de burbuja doble, que se estira orientado uniformemente en todas las direcciones. Tal vez la amenaza de falsificación más grande yace en la laminación en conjunto de películas más delgadas para imitar películas más gruesas, razón por la cual se seleccionó el ejemplo que sigue, para demostrar la capacidad del método de la invención de distinguir entre estos escenarios.

Ejemplos

Película (genuina) de 5 capas

Se realizó una película de cinco capas usando el denominado proceso de burbuja doble. El polímero fundido de tres extrusores (un núcleo grande y dos extrusores de revestimiento más pequeños) fue extruido a través de un troquel anular para producir un tubo de 1-2mm de espesor de polipropileno. Este tubo se recalentó entonces y se estiró simultáneamente en la dirección transversal y de la máquina mediante una combinación de jalar de la película en la dirección de la máquina y soplarla en una burbuja para estirar en la dirección transversal. La película resultante se había estirado 8x8 para producir una película de entre 20 y 50 μm en espesor. La burbuja puede

cortarse y jalarsse en dos mitades (para producir una película de tres capas) o puede colapsarse y laminarse juntas para producir una película gruesa de cinco capas de entre 50 y 100µm de espesor. En este Ejemplo, se preparó una película de 5 capas, y la película se recoció entonces mediante recalentamiento y se laminó en carretes. Las cinco capas consistieron en dos capas de revestimiento externas (<0,5µm), dos áreas de núcleo principales (20-55µm) y una única capa de laminación sosteniendo las dos capas de núcleo juntas (<1µm). A partir de esta muestra se obtuvo el espesor general, el espesor de cada capa y la birrefringencia. El interferograma de la estructura de la película resultante (designada "genuina") se muestra en la Figura 4.

Película (falsificada) de 5 capas

Se fabricó una película falsificada hipotética a partir de la película genuina designada al laminar juntas las dos tiras de la película "genuina". El interferograma de la estructura de la película resultante (designada "falsificada") se muestra en la Figura 5.

REIVINDICACIONES

1. Un método para identificar una película de polímero birrefringente auténtica que comprende
medir la birrefringencia de la película al medir la variación en la intensidad de luz que pasa a través de polarizadores
cruzados cuando la película se coloca entre los polarizadores y la película se rota o los polarizadores se rotan a la
vez que se mantiene la misma configuración rotacional entre sí y
determinar si dicha película es auténtica en base a que la película cumple con un criterio predefinido especificado
de birrefringencia en base a la medición obtenida en dicho paso de medición.
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la película es una película de múltiples capas.
3. Un método de acuerdo con la reivindicación 2, en donde la medición de birrefringencia se realiza en una capa
de núcleo de la película.
4. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 que comprende adicionalmente medir el
espesor de una capa en la misma mediante interferometría de luz blanca.
5. Un método de acuerdo con la reivindicación 4, en donde la medición de espesor mediante interferometría de luz
blanca se realiza sobre una capa de núcleo de la película.
6. Un método como se reivindica en la reivindicación 4 o reivindicación 5, en donde la medición mediante
interferometría de luz blanca se lleva a cabo usando una fuente de luz pulsada o desintonizada, o una fuente de
luz LED.
7. Un método como se reivindica en cualquier reivindicación precedente, en donde la medición se lleva a cabo en
más de una capa.
8. Un método como se reivindica en cualquier reivindicación precedente, en donde la película comprende al menos
un agente clarificador.
9. Un método como se reivindica en cualquier reivindicación precedente en donde la película se prepara mediante
un proceso de burbuja.
10. Un método como se reivindica en cualquier reivindicación precedente en donde la medición de birrefringencia
se toma de una película de polipropileno orientada biaxialmente (BOPP) en la película.
11. Un método como se reivindica en cualquier reivindicación precedente en donde la película comprende una
sola tira de tres o más capas poliméricas, o una tira doble de cinco o más capas poliméricas.
12. Un método para autenticar un objeto que comprende una película de polímero, en donde la autenticación se
lleva a cabo al autenticar la película de polímero como se reivindica en cualquier reivindicación precedente.
13. Un método como se reivindica en la reivindicación 12, en donde el objeto es:
un billete;
un documento gubernamental;
un documento no gubernamental;
un documento de identidad;
un pasaporte;
un hilo de seguridad;
un dispositivo óptico variable (OVD); o
un envoltorio o un accesorio de un artículo.

Detector de birrefringencia

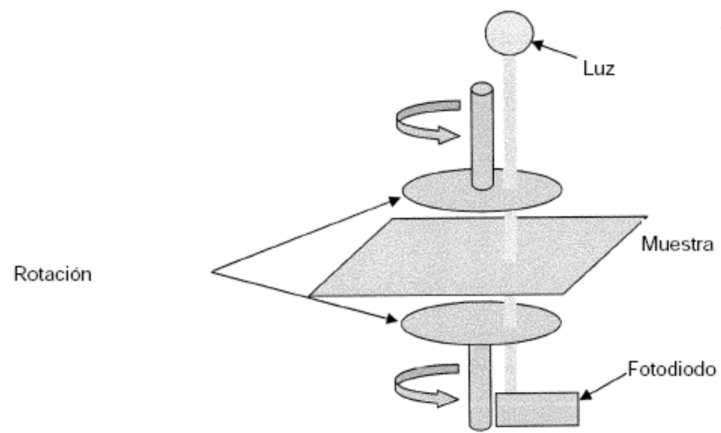


Figura 1

Detector de birrefringencia 2

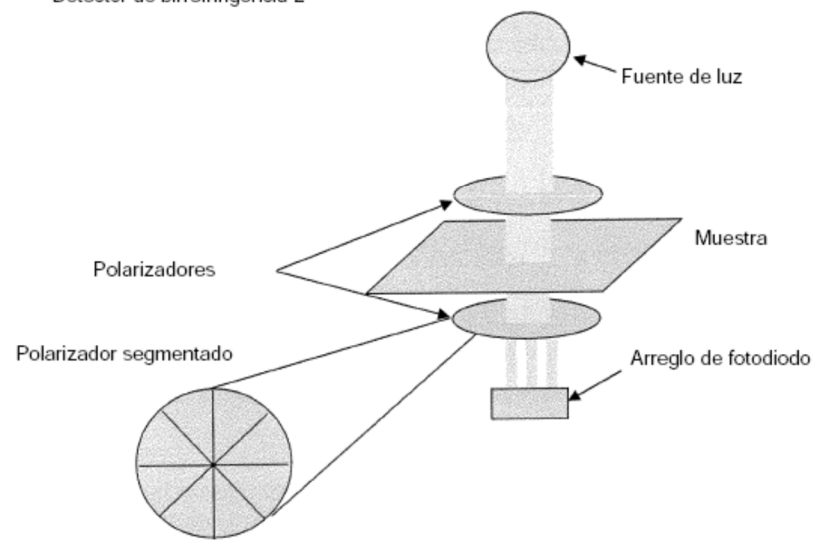


Figura 2

Detector de birrefringencia 3

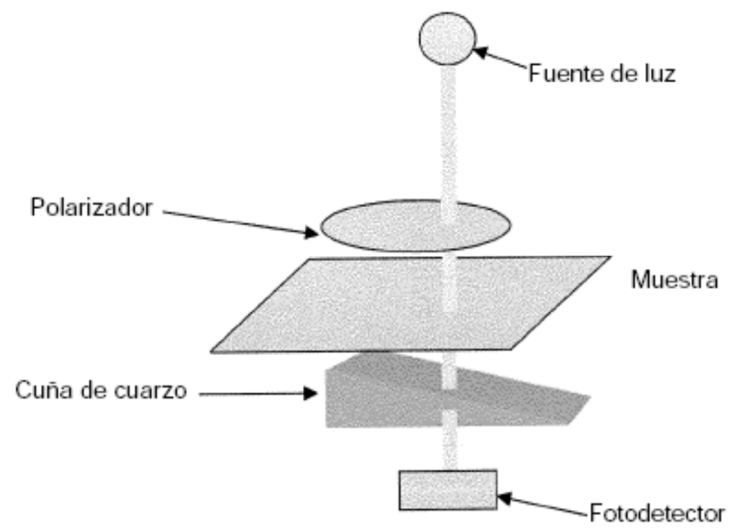


Figura 3

Ejemplo: Película de 5 capas "genuina"

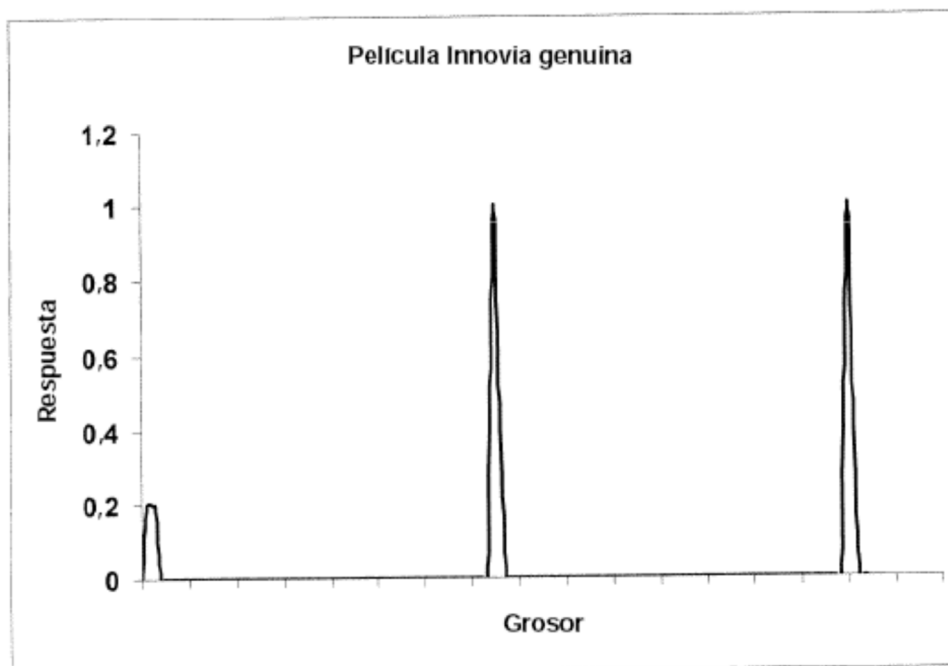


Figura 4

Ejemplo: Película de cinco capas "falsificada"

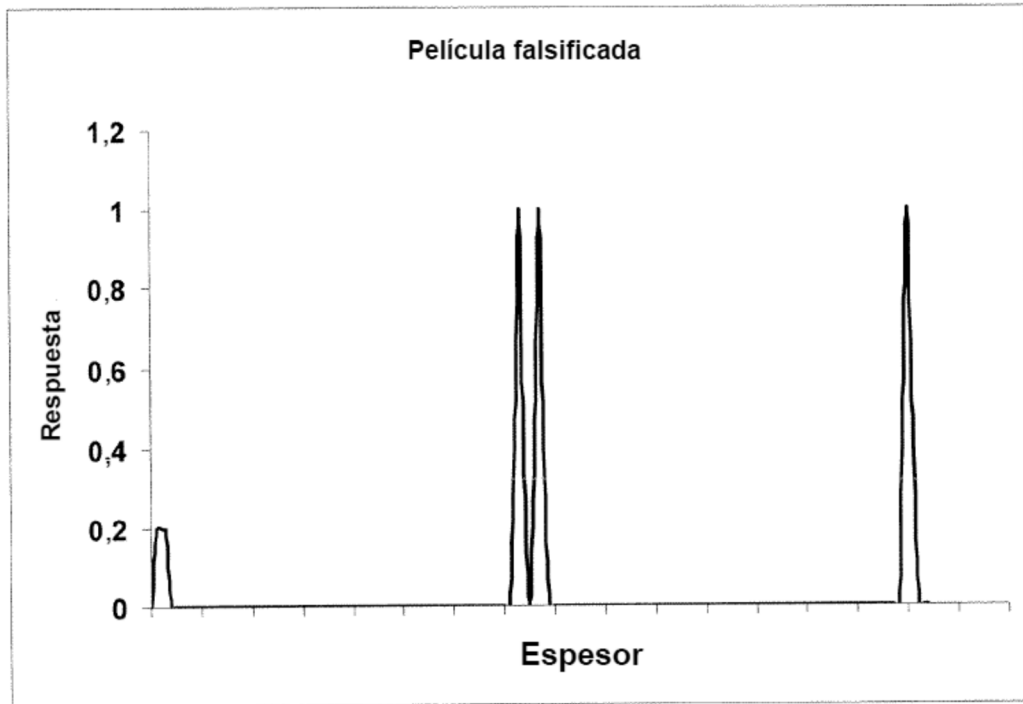


Figura 5