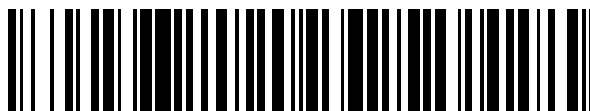


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 618 454**

51 Int. Cl.:

C09K 11/00 (2006.01)
B42D 15/00 (2006.01)
G06K 7/10 (2006.01)
G06K 19/14 (2006.01)
H04W 12/00 (2009.01)
G06K 19/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.05.2011** **PCT/EP2011/057528**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.11.2011** **WO2011141467**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2011** **E 11718740 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.02.2017** **EP 2569393**

54 Título: **Combinación de sustancias luminiscentes**

30 Prioridad:

10.05.2010 DE 102010028818

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.06.2017

73 Titular/es:

**SWISS AUTHENTICATION RESEARCH AND
DEVELOPMENT AG (100.0%)
Konstanzerstrasse 17
8274 Tägerwilen, CH**

72 Inventor/es:

EBERT, DIETER

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 618 454 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

Combinación de sustancias luminiscentes

La invención se refiere a una combinación de sustancias luminiscentes que contiene un componente que se puede excitar a través de radiación infrarroja (IR) y un componente que se puede excitar a través de radiación ultravioleta (UV). La combinación presenta un espectro de emisión característico y se puede emplear, dado el caso, junto con un sistema de lectura adaptado al sistema de emisión para la marcación de sustancias o mezclas de sustancias.

Las combinaciones, que contienen iones de lantanoides en la fase de oxidación +3, son a menudo sustancias luminiscentes, que cuando se excitan con radiación en la zona infrarroja emiten luz de onda corta, por ejemplo en la zona visible y/o en la zona UV. Esta propiedad designada como "conversión ascendente" o "fluorescencia Antistokes" se puede atribuir a que electrones de la cáscara-4f de iones de lantanoides son elevados en el caso de radiación a través de excitación múltiple secuencial a un estado de energía, que presenta un nivel elevado frente a la absorción de un único protón. A partir de este estado de energía se puede emitir, en el caso de relajación, un protón más rico en energía que el protón absorbido originalmente.

La utilización de sulfuros de óxido de lantanoide como sustancias luminiscentes Antistokes se describe, por ejemplo, en los documentos WO 00/60527, WO 2008/000461 así como en las patentes US 6 802 992 y 6 686 074. Además, se conoce emplear estos sulfuros de óxido de lantanoide para la marcación de sustancias o de mezclas de sustancias.

De acuerdo con la presente invención, se preparan nuevas combinaciones luminiscentes, que contienen dos componentes (a) y (b) que se pueden excitar en diferentes zonas de longitudes de ondas, como se define en las reivindicaciones. El componente (a) es un componente que se puede excitar a través de radiación IR, que comprende un óxido, sulfuro de óxido o fluoruro de óxido de itrio y un óxido, sulfuro de óxido o fluoruro de óxido de al menos otro elemento, seleccionado de lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario, euripio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio así como, dado el caso, al menos una sustancia de dotación, seleccionada de óxidos y/o fluoruros de elementos de los grupos principales y secundarios. El óxido, sulfuro de óxido o fluoruro de óxido de itrio está presente en una porción de ≥ 95 % en mol, con respecto al componente general (a), el componente (b) es un componente que se puede excitar a través de radiación UV, en el que se trata de manera más favorable de un compuesto inorgánico inerte en condiciones ambientales, por ejemplo un aluminato dado el caso dotado, que absorbe en la zona de longitudes de ondas UV y emite una radiación luminiscente característica para la composición, por ejemplo radiación fluorescente.

Por lo tanto, un objeto de la invención es una combinación luminiscente, que contiene (a) un componente que se puede excitar a través de radiación-IR, como se ha definido anteriormente, y

(b) un componente que se puede excitar a través de radiación-UV.

El componente (a) de la combinación es con preferencia una sustancia luminiscente con propiedades de "conversión ascendente" y/o propiedades "Antistokes". Con preferencia, el componente (a) contiene un óxido, sulfuro de óxido o fluoruro de óxido de al menos otros dos o al menos otros tres elementos, seleccionados de lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario, euripio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio así como, dado el caso, al menos una sustancia de dotación, seleccionada de óxidos y/o fluoruros de elementos de los grupos principales y secundarios.

Por ejemplo, en el componente (a) se trata de una sustancia luminiscente como se describe en el documento WO 2008/000461, a cuya publicación se hace referencia expresa de esta manera.

En el estado más próximo de la técnica GB2258659 A, tal como en el Ejemplo 10, se publica una combinación luminiscente similar.

En todo el componente (a), el óxido, sulfuro de óxido o fluoruro de óxido de itrio está presente en una porción de ≥ 85 % en mol, con preferencia de ≥ 90 % en mol, ≥ 92 % en mol, ≥ 94 % en mol o ≥ 96 % en mol. Otros óxidos, sulfuros de óxido o fluoruros de óxido están con preferencia en una porción respectiva de hasta 5 % en mol, hasta 3,5 % en mol o hasta 2 % en mol con respecto al componente general (a). Con preferencia, los otros óxidos, sulfuros de óxido o fluoruros de óxido están seleccionados de erbio, iterbio y de al menos otro elemento, en particular de lutecio, gadolinio, holmio, tulio, disprosio y/o euripio. Los óxidos, sulfuros de óxido o fluoruros de óxido de erbio y de iterbio están presentes con preferencia, respectivamente, en una porción de 0,5-2 % en mol, de manera especialmente preferida de 1-2 % en mol con respecto al componente general (a). Los otros óxidos, sulfuros de óxido o fluoruros de óxido se utilizan con preferencia en porciones más reducidas de por ejemplo 0,1-1 % en mol, de manera especialmente preferida 0,1-0,5 % con respecto al componente general (a).

El componente (a) de la combinación contiene, además de óxido, sulfuro de óxido o fluoruro de óxido de itrio,

todavía óxidos, sulfuros de óxido o fluoruros de óxido de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 o todavía otros elementos.

El componente (a) de la combinación de acuerdo con la invención contiene adicionalmente al menos una sustancia de dotación seleccionada de óxidos y/o fluoruros de elementos de los grupos principales y secundarios. Las sustancias de dotación están presentes con preferencia en una porción, respectivamente, de hasta 5 % en mol, de manera especialmente preferida, respectivamente, de hasta 2 % en mol, de manera todavía más preferida, respectivamente, de hasta 1 % en mol, todavía más preferido de 0,05-1 % en mol y lo más preferido de 0,1-0,2 % en mol con respecto al componente general (a).

Una sustancia de dotación preferida es un fluoruro, que se puede emplear, por ejemplo, como un fluoruro de metal alcalinotérreo o como fluoruro de metal alcalino, por ejemplo fluoruro potásico. El fluoruro está presente con preferencia en una porción de 0,1-0,2 % en mol con respecto al componente general (a).

Otras sustancias de dotación preferida son metales alcalinotérreos y/o elementos de los grupos secundarios, que están presentes como cationes cargados positivamente dos veces o todavía más altos, con preferencia en forma de óxidos y/o de fluoruros. Sustancias de dotación especialmente preferidas son calcio, cinc y/o titanio, por ejemplo en forma de óxidos, óxido de calcio, óxido de cinc o bien óxido de titanio. Las sustancias de dotación catiónicas están presentes con preferencia en una porción de 0,1-0,2 % en mol, respectivamente, con respecto al componente principal (a).

El componente (a), que se puede excitar por radiación IR de la combinación luminiscente se caracteriza, por una parte, por una alta intensidad de la luminiscencia y, por otra parte, por líneas o bien picos de emisión, que son característicos de la presencia y las porciones de las porciones individuales. De esta manera, a través de combinaciones específicas de óxidos, sulfuros de óxido o fluoruros de óxido con sustancias de dotación se puede generar un número prácticamente infinito de diferentes espectros de emisión.

El componente (a) de la combinación de acuerdo con la invención fue preparado como se describe en el documento WO 2008/000461. La adición de sustancias de dotación, por ejemplo de cationes polivalentes y/o fluoruro, provoca modificaciones drásticas de la posición y/o de la intensidad de longitudes de ondas de emisión individuales. Además, también se ha encontrado una fuerte elevación de la intensidad general de la luminiscencia. Se supone que adicionalmente a la absorción de dos fotones conocida en materiales Anti-Stokes, tiene lugar también una absorción de tres fotones.

El componente (b) de la composición de acuerdo con la invención es un componente que se puede excitar a través de radiación UV, que después de la excitación emite una radiación de luminiscencia característica. En este caso, se trata con preferencia de un aluminato, que está dotado, dado el caso, con iones de metales de transición y/o iones de lantanoideos. Con preferencia, el componente (b) contiene un aluminato de iones de metales alcalinotérreos, iones de metales de transición y/o iones de lantanoide, con preferencia un aluminato de bario o de magnesio o un aluminato de itrio, dado el caso dotado con iones de Eu, Mn, Th y/o Cr. A través de la regulación de la estequiometría de iones de metales alcalinotérreos, iones de metales de transición y/o iones de lantanoide en el aluminato se puede variar la posición y/o la intensidad de las longitudes de ondas de emisión. A través de la dotación con iones de metales de transición y/o iones de lantanoide se incrementa la sensibilidad a la radiación UV. La sustancia de dotación del componente b está presente de manera más favorable en una porción de hasta 10 % en mol, hasta 5 % en mol o hasta 1 % en mol con respecto al componente general (b).

El componente (b) está presente de manera más favorable en una porción total de 1-30 %, 5-20 % u 8-12 % con respecto al peso total de los componentes (a) y (b).

Los componentes (a) y/o (b) están presentes en la composición luminiscente de acuerdo con la invención con preferencia en forma cristalina. Además, se prefiere que los componentes individuales estén constituidos de una sola fase, por ejemplo de una fase cristalina, que se puede determinar a través de métodos de difracción de rayos X. De manera especialmente preferida, el componente (a) está presente en forma cristalina hexagonal. Dado el caso, los componentes individuales (a) y/o (b) pueden estar constituidos, respectivamente, por una mezcla de varias sustancias luminiscentes.

La combinación está presente normalmente en forma de partículas, de manera que el tamaño medio de las partículas es ≥ 5 nm, en particular ≥ 1 nm. Con preferencia, el tamaño de las partículas está en el intervalo de 50 nm -100 nm, con preferencia 50 nm-50 nm y de manera especialmente preferida de aproximadamente 100 nm -10 nm.

Los componentes (a) y (b) están presentes en la combinación con preferencia en una distribución esencialmente homogénea, por ejemplo como distribución homogénea de partículas, en particular de partículas cristalinas, como se ha descrito anteriormente. Esta distribución homogénea se puede conseguir a través de trituración común de los componentes en dispositivos de trituración habituales, por ejemplo molinos de bolas.

Las sustancias luminiscentes de acuerdo con la invención se pueden utilizar como sustancias de identificación y de marcación, por ejemplo como marcas de seguridad de sustancias o mezclas de sustancias. De esta manera, se puede determinar la autenticidad de productos o documentos. La sustancia luminiscente, puesto que es químicamente inerte, puede introducirse en sustancias o mezclas de sustancias sólidas y/o líquidas discrecionales o pueden aplicarse sobre ellas. Por ejemplo, la sustancia luminiscente se puede aplicar o bien introducir en sustancias portadoras como por ejemplo lacas, toner, tintas, pinturas, etc. o en productos, como plásticos, metales, vidrio, etc. o en productos como plásticos, metales, vidrio, siliconas, papel goma, medicamentos, etc. Así, por ejemplo, se pueden proveer objetos con una capa de la sustancia luminiscente sobre su superficie o partes de ella, que presentan un espesor de capa de, por ejemplo, 1-10 mm, con preferencia 1-5 mm. Con preferencia, la sustancia luminiscente se añade al producto o a una parte del producto en una porción de 20-2000 ppm, con preferencia de 40-200 ppm. La sustancia luminiscente de acuerdo con la invención es adecuada también para el empleo en sistemas biológicos, por ejemplo cultivos de células, muestras de líquidos corporales o bien secciones de tejidos o como medio de contraste. En este caso, la sustancia luminiscente se puede acoplar en forma de nanopartículas o de micropartículas a reactivos de identificación biológica. Además, las superficies de partículas de la sustancia luminiscente se pueden modificar con deodetominas u otras sustancias adhesivas, para mejorar las propiedades de suspensión, por ejemplo en líquidos orgánicos como por ejemplo aceites, gasolinas, gases licuados, etc. en líquidos acuosos como por ejemplo líquidos corporales, en sistemas líquidos orgánicos acuosos o polvos fluidos, como por ejemplo toner. Cuanto más pequeñas son las partículas, tanto menor es su tendencia a la sedimentación. A través de trituración intensiva se puede reducir, por ejemplo, el tamaño de las partículas hasta ≤ 100 nm, de tal manera que también sin la adición de sustancias adhesivas se consigue una suspensión estable de las partículas en líquidos.

Se consigue la seguridad contra la falsificación de la marcación porque las líneas de emisión características para la sustancia luminiscente respectiva representan una clave criptográfica, que se puede verificar con un detector adaptado a la sustancia respectiva, es decir, la cerradura.

La combinación de acuerdo con la invención contiene, como se ha definido anteriormente, dos componentes, que se pueden excitar para luminiscencia a través de radiación en diferentes zonas de longitudes de ondas. Con preferencia, el componente (a) se puede excitar a luminiscencia con radiación-IR en la zona de 850-1500 nm, en particular de 920-1000 nm, y/o el componente (b) se puede excitar a luminiscencia con radiación-UV en la zona de 350-420 nm, en particular de 380-410 nm.

La verificación de la presencia de la sustancia luminiscente en un objeto se realiza a través de radiación con dos longitudes de ondas. Para la excitación del componente (a) se utiliza una primera longitud de onda en la zona infrarroja, en particular con luz láser monocoherente IR o con un diodo luminoso-IR con longitudes de onda entre 850 nm y 1500 nm, con preferencia entre aproximadamente 920 nm y 1000 nm, de manera especialmente preferida entre aproximadamente 950 nm y 1000 nm, de la manera más preferida entre 920 nm y 985 nm, siendo excitado el componente (a) y siendo verificada la radiación de emisión resultante aproximadamente en el intervalo entre 300 nm y 1700 nm, en particular entre 350 nm y 1000 nm. La radiación del componente (a) se realiza con preferencia con una potencia de 1-200 mW, en particular de 10-80 mW.

Para la excitación del componente (b) se utiliza una segunda longitud de ondas en la zona-UV, en particular con una luz láser monocoherente-UV o con un diodo luminoso-UV con longitudes de ondas entre aproximadamente 350 nm y 450 nm, con preferencia entre aproximadamente 380 nm y 400 nm, siendo excitado el componente (b) y siendo verificada la radiación de emisión, por ejemplo, a través de fluorescencia aproximadamente en la zona entre 300 nm y 1700 nm, en particular entre 350 nm y 1000 nm. La radiación del componente (b) se realiza con preferencia con una potencia de 2-50 mW, en particular de 5-30 mW.

Se prefiere que los componentes (a) y (b) de la combinación sean excitados a luminiscencia en cada caso por separado a través de radiación con una longitud de ondas en la zona-IR y a través de radiación con una longitud de ondas en la zona-UV y la radiación de emisión de los componentes (a) y (b) es verificada por separado. A tal fin, se puede realizar la excitación de los componentes (a) y (b) secuencialmente, es decir, en tiempos diferentes, siendo excitado con preferencia en primer lugar el componente (a) y a continuación el componente (b).

En una forma de realización preferida de la invención, la radiación de emisión de los componentes (a) y (b) se puede verificar digitalmente. En este caso, señales digitalizadas de las señales que proceden desde los componentes (a) y (b) o partes de estas señales (por ejemplo, señales de picos individuales) pueden ser convertidas a través de medidas criptográficas utilizando algoritmos adecuados en una señal nueva. A través de la combinación de estas señales que proceden de dos componentes diferentes se puede elevar la densidad de los datos en un factor de hasta aproximadamente 104.

Otro objeto de la invención es un sistema de lectura para la verificación de una marca de luminiscencia que comprende una combinación de acuerdo con la invención en una sustancia o mezcla de sustancias, que contiene:

(i) una primera fuente de rayos en la zona-IR,

- (ii) una segunda fuente de rayos en la zona-UV,
- (iii) dado el caso, un sensor de contacto para la activación de la primera y de la segunda fuentes de rayos durante el contacto del sistema de lectura con una sustancia o mezcla de sustancias, y
- (iv) al menos un elemento de detección óptica para la verificación selectiva de líneas de emisión específicas o marca de luminiscencia.

La primera y la segunda fuentes de rayos son con preferencia en cada caso un láser-IR y un láser-UV. El sistema de lectura contiene con preferencia, además, un sensor de contacto, por ejemplo un sensor de contacto óptico, que controla la primera y la segunda fuentes de rayos, de manera que se realiza una activación de la fuente de rayos sólo en el caso de contacto del sistema de lectura con una muestra a determinar. La radiación del producto que contiene la sustancia luminiscente a través del sistema de lectura se puede realizar directamente con una guía de ondas de luz o con otro medio de transferencia ópticamente relevante, por ejemplo un cuerpo óptico sólido, un fluido, gas, etc. La detección se puede realizar visualmente o por medio de detectores.

Se pueden utilizar, por ejemplo, guías de ondas de luz, cuyas cabezas están esmeriladas como lente colectora, de manera que la luz irradiada (luz IR o bien luz UV) y luz emitida por la sustancia luminiscente (espectro de emisión específico) forman una unidad y se pueden enfocar en el mismo punto. Una ventaja a este respecto es que no puede tener lugar ningún desajuste mecánico entre receptor y emisor. El factor de atenuación de la guía de ondas de luz, por ejemplo de vidrio o de plástico, puede variar, siendo aplicada la transición desde los componentes ópticos (fuente de radiación o bien elemento de detección) hacia la guía de ondas de luz escasa de covisión. La longitud de la guía de ondas de luz puede variar y está típicamente entre 1 cm y 50 cm.

El sistema de lectura contiene, además, uno o varios elementos detectores ópticos, que están previstos para la verificación selectiva de líneas de emisión específicas de la sustancia luminiscente, por ejemplo con respecto a la longitud de ondas y/o la intensidad. Los elementos de detección pueden ser, por ejemplo, diodos, fotoelementos o detectores electrónicos. Con preferencia se utilizan matrices de detectores con varios detectores ajustados con preferencia de forma diferente, por ejemplo matrices de diodos, de fotoelementos o de CCD. Los detectores o bien detectores individuales o matriz de detectores se pueden combinar con un espectrómetro y/o filtros ópticos, por ejemplos filtros pasabanda.

El sistema de lectura puede contener, además, dado el caso, una unidad electrónica programable, que posibilita una evaluación y preparación digitales de la señal de medición.

El sistema de lectura de acuerdo con la invención se utiliza en combinación con una combinación luminiscente, que está constituida por dos componentes (a) y (b), como se ha descrito anteriormente.

Todavía otro objeto de la invención es un procedimiento para la verificación de una marca de luminiscencia, que comprende una combinación de acuerdo con la invención en una sustancia o mezcla de sustancias, que comprende las etapas:

(a) preparación de una sustancia o combinación de sustancias que deben verificarse para determinar la presencia de una combinación luminiscente que contiene los componentes (a) y (b), como se ha descrito anteriormente,

(b) irradiación de la sustancia o de la mezcla de sustancias con una primera fuente de radiación en la zona-IR y con una segunda fuente de radiación en la zona-UV, para generar radiación de emisión de componentes excitables con IR y UV de la marca de luminiscencia,

(c) verificación separada de las radiaciones de emisión generadas, y

(d) determinación de una señal de medición a partir de las radiaciones de emisión y, dado el caso, comparación de la señal con un patrón predeterminado.

Con preferencia, en la etapa (b) se realiza en primer lugar la radiación en la zona-IR y a continuación la radiación en la zona-UV. Con preferencia, la etapa (d) comprende una preparación digital de la señal de medición o de partes de ella.

En la figura 1 se muestra el espectro de una combinación luminiscente de acuerdo con la invención. Las líneas de emisión que proceden del componente (a) se registran en color blanco, mientras que las líneas de emisión que proceden del componente (b) se registran en color azul. A través de combinación digital de las señales individuales o de partes de ellas se puede generar por medio de métodos criptográficos una señal nueva, que proporciona una medida muy alta de seguridad de verificación.

REIVINDICACIONES

1.- Combinación luminiscente, que contiene:

- 5 (a) un componente que se puede excitar a través de radiación-IR, que comprende al menos un óxido, sulfuro de óxido o fluoruro de óxido de iones de lantanoide, y
 (b) un componente que se puede excitar a través de radiación-UV,
caracterizada porque el componente (a) contiene un óxido, sulfuro de óxido o fluoruro de óxido de itrio y un óxido, sulfuro de óxido o fluoruro de otro elemento, seleccionado de lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario,
 10 euripio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio así como, dado el caso, al menos una sustancia de dotación, seleccionada de óxidos y/o fluoruros de elementos de los grupos principales y secundarios, estando presente el óxido, sulfuro de óxido o fluoruro de óxido de itrio en una porción de ≥ 85 % en mol con respecto al componente general (a).
- 15 2.- Combinación luminiscente de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque los otros óxidos, sulfuros de óxido o fluoruros de óxido están presentes en una porción, respectivamente, de hasta 5 % en mol, hasta 3,5 % en mol o hasta 2 % en mol con respecto al componente general (a).
- 20 3.- Combinación de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizada** porque los otros óxidos, sulfuros de óxido o fluoruros de óxido están seleccionados de sulfuros de óxido o fluoruros de óxido de erbio, iterbio y de al menos otro elemento, especialmente de lutecio, gadolinio, holmio, tulio, disprosio y/o euripio.
- 25 4.- Combinación de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 ó 3, **caracterizada** porque contiene un fluoruro como sustancia de dotación, y/o porque contiene un metal alcalinotérreo y/o un elementos de los grupos secundarios, con preferencia calcio, cinc y/o titanio, como sustancia de dotación, estando presentes las sustancias de dotación en una porción respectiva de hasta 1 % en mol con respecto al componente general (a).
- 30 5.- Combinación de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 4, **caracterizada** porque el componente (b) contiene un aluminato, dado el caso dotado con iones de metales de transición y/o iones de lantanoides, en particular un aluminato de iones de metales alcalinotérreos, iones de metales de transición y/o iones de lantanoides, con preferencia un aluminato de bario o de magnesio o un aluminato de itrio, dado el caso dotado con iones de Eu, Mn, Th y/o Cr.
- 35 6.- Combinación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** porque el componente (b) está presente en una porción en peso de 1-30 %, 5-20 % o 8-12 % con respecto al peso total de (a) y (b).
- 40 7.- Combinación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada** porque los componentes (a) y/o (b) están presentes en forma cristalina y/o porque los componentes (a) y (b) están presentes en forma de partículas, en particular con un tamaño medio de las partículas de 50 nm a 100 nm.
- 45 8.- Combinación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada** porque el componente (a) se puede excitar a luminiscencia con radiación-IR en la zona de 850 a 1500 nm, en particular de 920 a 1000 nm, y/o el componente (b) se puede excitar a luminiscencia con radiación UV en la zona de 350-420 nm, en particular de 380-410 nm.
- 9.- Utilización de una combinación luminiscente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 para marcar sustancias o mezclas de sustancias, siendo aplicada especialmente al menos una combinación luminiscente como mezcla o como patrón en la sustancia o la mezcla de sustancia.
- 50 10.- Procedimiento para verificar la presencia de una combinación luminiscente, que comprende las etapas:
- (i) utilización de una combinación luminiscente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 para la marcación de sustancia so de mezclas de sustancias, siendo introducido o aplicada encima al menos una combinación luminiscente como mezcla o como patrón en la sustancia o la mezcla de sustancias, y
- 55 (ii) verificación de la presencia de la combinación luminiscente, siendo verificada especialmente una combinación luminiscente con un espectro de emisión luminiscente a través de un sistema de lectura adaptado a ello.
- 60 11.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado** porque los componentes (a) y (b) de la composición son excitados a luminiscencia en cada caso por separado a través de radiación con una longitud de onda en la zona-IR y a través de radiación con una longitud de onda en la zona-UV y se verifica por separado la radiación de emisión de los componentes (a) y (b), en el que el componente (a) se excita con preferencia a través de radiación con una longitud de onda en la zona de aproximadamente 850-1500 nm, en particular de aproximadamente 920-1000 nm y/o el componente (b) se excita con preferencia a través de radiación con una

longitud de onda en la zona de 350-450, en particular de 380-410 nm, y en el que la radiación de emisión se verifica con preferencia en la zona de 300-1700 nm, en particular de 350-1000 nm.

5 12.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado** porque el componente (a) se excita a través de radiación con un láser-IR, en particular con una potencia de 10-100 mW y/o porque el componente (b) se excita a través de radiación con un láser-UV, en particular con una potencia de 5-30 mW.

10 13.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11 ó 12, **caracterizado** porque la radiación del componente (a) y del componente (b) se realiza de forma secuencial, siendo irradiado con preferencia en primer lugar el componente (a) y a continuación el componente (b).

14.- Sistema de lectura para la verificación de una marca de luminiscencia, que comprende una combinación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 en una sustancia o mezcla de sustancias, que contiene:
 15 (i) una primera fuente de rayos en la zona-IR,
 (ii) una segunda fuente de rayos en la zona-UV,
 (iii) dado el caso, un sensor de contacto para la activación de la primera y de la segunda fuentes de rayos durante el contacto del sistema de lectura con una sustancia o mezcla de sustancias, y
 (iv) al menos un elemento de detección óptica para la verificación selectiva de líneas de emisión específicas o marca de luminiscencia, comprendiendo el elemento de detección especialmente un módulo-CCD acoplado con un
 20 espectrómetro.

15.- Procedimiento para la verificación de una marca de luminiscencia, que comprende una combinación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 en una sustancia o mezcla de sustancias, que comprende las etapas:

25 (a) preparación de una sustancia o mezcla de sustancias que deben verificarse para determinar la presencia de una combinación luminiscente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8,

30 (b) irradiación de la sustancia o de la mezcla de sustancias con una primera fuente de radiación en la zona-IR y con una segunda fuente de radiación en la zona-UV, para generar radiación de emisión de componentes excitables con IR y UV de la marca de luminiscencia,

(c) verificación separada de las radiaciones de emisión generadas, y

35 (d) determinación de una señal de medición a partir de las radiaciones de emisión o de una señal obtenida a partir de ellas por medio de medidas criptográficas y, dado el caso, comparación de la señal con un patrón predeterminado.

40 16.- Sustancia o mezcla de sustancias, en la que se introduce o se aplica encima una combinación luminiscente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8.

17.- Sustancia o mezcla de sustancias de acuerdo con la reivindicación 17, en la que la combinación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 está contenida en una porción de 10-2000 ppm en la sustancia o mezcla de sustancias.

45

Figura 1

