



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 121**

51 Int. Cl.:  
**C09K 11/78** (2006.01)  
**C09D 5/22** (2006.01)  
**C09D 7/12** (2006.01)  
**C09D 11/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09163407 .1**  
96 Fecha de presentación : **22.06.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2143776**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.01.2010**

54 Título: **Dispersiones de partículas de óxidos de tierras raras luminiscentes, barniz que comprende estas partículas, sus procedimientos de preparación y procedimiento de marcación de sustratos.**

30 Prioridad: **25.06.2008 FR 08 54243**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**22.09.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**22.09.2011**

73 Titular/es: **Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives  
Bâtiment "Le Ponant D"  
25, rue Leblanc  
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es: **Samuel, Jorice;  
Poncelet, Olivier y  
Raccurt, Olivier**

74 Agente: **Justo Bailey, Mario de**

ES 2 365 121 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**

Dispersiones de partículas de óxidos de tierras raras luminiscentes, barniz que comprende estas partículas, sus procedimientos de preparación y procedimiento de marcación de sustratos

5 **Campo técnico**

La invención se refiere a unas dispersiones de partículas de óxidos de tierras raras luminiscentes.

10 Más precisamente, la invención se refiere a unas dispersiones de partículas de óxidos de tierras raras desaglomeradas y estabilizadas en un medio líquido hidrófobo.

La invención se refiere, por otra parte, a los barnices que comprenden dichas partículas.

15 La invención también se refiere a los procedimientos de preparación de estas dispersiones y barnices.

La invención se refiere, por último, a un procedimiento de marcación de sustratos que utilizan dichos barnices, a los sustratos provistos de marcaciones que se obtienen de este modo y a un procedimiento de identificación de objetos que utilizan estos barnices y estas marcaciones.

20 **Estado de la técnica anterior**

El campo técnico de la invención se puede definir, de manera general, como el de la marcación de objetos, productos o artículos por medio de unos compuestos luminiscentes en particular con unos fines de trazabilidad y de

25 lucha contra la falsificación.

Ya existen procedimientos que pretenden identificar artículos manufacturados y en particular artículos textiles con el fin de luchar contra la falsificación de estos artículos ya existentes.

30 Estos procedimientos aplican en particular unas marcas visuales tales como los hologramas o bien unas marcas magnéticas.

Este tipo de marca únicamente se puede aplicar antes de la utilización del artículo, no afecta al artículo como tal, y, por lo general, se presenta adherida a sus etiquetas y/o a su embalaje. Este tipo de marca no se puede, por lo tanto, aplicar cuando el artículo ya está en uso, con sus etiquetas y/o su embalaje retirados.

35 Esta es la razón por la que se ha propuesto utilizar unos compuestos luminiscentes, por ejemplo en forma de partículas, para la marcación de artículos. Estos compuestos garantizan una marcación homogénea, en el propio artículo e incluso cuando este está en uso. La marca forma parte integrante del artículo y no se elimina cuando se desembala o cuando se quita la etiqueta.

El marcador es, por otra parte, invisible a simple vista, y únicamente se percibe mediante una excitación luminosa específica y determinada, como por ejemplo una excitación de rayos UV, láser, etc.

45 De este modo, el documento EP-A-0169750 [1] se refiere a la preparación de fibras, hilos de seguridad o materiales textiles luminiscentes en los que unos quelatos luminiscentes de tierras raras se introducen en estos materiales posteriormente a su fabricación, mediante un procedimiento de teñido. El medio para el teñido es un baño que reúne una combinación de uno o varios disolventes en los que los quelatos de tierras raras son solubles y uno o algunos diluyentes en los que los quelatos de tierras raras son insolubles. Este procedimiento es bastante largo y necesita una etapa suplementaria de teñido al finalizar la cadena de producción.

50 El documento WO-A2-2005/051846 [2] describe un procedimiento de preparación de un polvo monofásico o polifásico, eventualmente en forma de suspensión coloidal, de sesquióxido, oxihidróxido, hidróxido de tierra u óxido mixto de tierra rara en el que se disuelven unos precursores de la tierra rara, que son en su mayor parte nitratos de tierras raras, en un disolvente orgánico polar seleccionado entre los alcoholes, de preferencia los polioles, las glicinas y los aceites en presencia de la cantidad de agua al menos necesaria para la formación de dicho sesquióxido, oxihidróxido, hidróxido u óxido mixto; se calienta la solución que se obtiene de este modo durante el tiempo suficiente para obtener la precipitación de un polvo de sesquióxido, oxihidróxido, hidróxido u óxido mixto en forma de partículas nanoestructuradas o submicrónicas con un diámetro medio de entre 20 y 800 nm; se separa eventualmente el polvo que se obtiene del disolvente orgánico polar, se vuelve a dispersar eventualmente el polvo que se obtiene en un disolvente apropiado, por ejemplo de tipo alcohol, éter, acetona o agua.

55 Esta redispersión se puede facilitar mediante la adición de compuestos químicos dispersantes o mediante agitación mecánica o por ultrasonidos. La dispersión que se obtiene en este documento no es una dispersión desaglomerada y estabilizada. Los polvos submicrónicos se pueden utilizar en particular para la marcación fiduciaria de los textiles o plásticos.

65

5 El documento WO-A2-2005/074631 [3] se refiere a un procedimiento para controlar la agregación de nanopartículas a base de tierras raras, por ejemplo nanopartículas de hidroxiacetato de itrio, complejando estas partículas con unos copolímeros dibloque o tribloque para formar agregados. Los complejos se forman al mezclar una dispersión a base de tierra rara con una solución del copolímero por medio de un agitador vórtex.

En este documento por lo tanto se busca más bien aglomerar las partículas y no desaglomerarlas.

10 El documento WO-A1-2006/111650 [4] describe una dispersión coloidal en una fase continua, esencialmente acuosa, de un óxido mixto de cerio y de al menos otro elemento seleccionado entre el circonio, otras tierras raras diferentes al cerio, el titanio y el estaño.

15 Esta dispersión se prepara formando un medio líquido que comprende unas sales de cerio y de al menos otro elemento, poniendo en contacto el medio con una base para obtener un pH de al menos 9 y de este modo un precipitado, separando el precipitado del medio, lavando el precipitado y peptizando el precipitado mediante tratamiento con un ácido.

20 Este documento no describe la preparación de dispersiones coloidales de óxidos de tierras raras en un medio hidrófobo.

El documento WO-A1-03/022743 [5] se refiere a una dispersión coloidal acuosa de partículas de un vanadato o de un fosfovanadato de al menos una tierra rara luminiscente que comprende un agente complejante o un anión de un ácido monovalente soluble en agua.

25 Esta dispersión se prepara poniendo en contacto ya sea una dispersión coloidal de partida, ya sea una dispersión de complejos de partida cuyo pH es de al menos 7, con unos iones vanadatos y eventualmente unos iones fosfatos, y se ajusta el pH del medio a al menos 9.

30 Este documento no describe la preparación de dispersiones coloidales de óxidos de tierras raras en un medio hidrófobo.

35 El documento WO-A1-01/94262 [6] se refiere a una dispersión coloidal de un compuesto del cerio como un óxido u óxido hidratado, o de un compuesto del cerio con al menos otro elemento seleccionado entre el titanio, el vanadio, el cromo, el manganeso, el hierro, el cobalto, el níquel, el cobre, el cinc, el aluminio, el galio, el circonio y otras tierras raras diferentes del cerio. Esta dispersión comprende un ácido aminado que se une a las partículas coloidales mediante formación de complejos químicos, unión electrostática u adsorción, mejorando de este modo la estabilidad coloidal de la dispersión.

40 Esta dispersión se prepara de forma sencilla mediante la adición de un ácido aminado a una dispersión coloidal de un compuesto de cerio o de un compuesto de cerio con otro elemento. Esta adición se puede hacer con agitación.

El disolvente de la dispersión se puede seleccionar entre los alcoholes, los glicoles, los éteres de glicol, los polioles y las cetonas. No obstante, en los ejemplos únicamente se preparan dispersiones acuosas.

45 El documento GB-A-1018005 [7] describe unos compuestos luminiscentes que son unos óxidos mixtos de tierras raras o unas sales de estos. Estos compuestos se pueden incorporar en una solución o dispersión de un aglomerante como por ejemplo un material transparente para la radiación que emite el compuesto luminiscente. La composición que se obtiene de este modo se puede aplicar sobre una superficie y, tras la evaporación del disolvente, dar un revestimiento luminiscente.

50 Por ejemplo, un óxido mixto de europio y de itrio se añade a una solución al 20 % de poli(metacrilato de metilo) en la metil etil cetona y la solución se agita de forma vigorosa para dar una suspensión homogénea que se aplica a continuación sobre una placa de cristal y se seca para dar un revestimiento fluorescente bajo iluminación roja mediante excitación con rayos UV.

55 En ese documento no existe ninguna indicación que permita concluir que se obtiene una estabilización de las partículas a lo largo del tiempo.

60 El documento WO-A2-2006/069028 [8] se refiere a unas formulaciones con fotoluminiscencia o fosforescencia persistente y de alta densidad que comprende un compuesto fotoluminiscente fosforescente tal como un aluminato de óxido metálico activado por el europio, un medio líquido, una resina polímero y al menos un agente estabilizante tal como un dispersante para evitar la aglomeración de las partículas, causa de la degradación de la intensidad luminosa y de la persistencia, y eventualmente un agente humectante.

65 No parece que en este documento se hayan preparado dispersiones de nanopartículas de óxidos de tierras raras luminiscentes desaglomeradas y estabilizadas en un medio hidrófobo.

La utilización de agentes tensioactivos para la dispersión o la adsorción en superficie de partículas minerales en particular de partículas de óxidos se describe en los documentos WO-A1-2003/039725 [9] y WO-A1-2003/039724 [10].

El documento [9] describe unas composiciones emulsionantes que comprenden unas nanopartículas minerales con superficie modificada, con unas cadenas orgánicas que están preparadas formando una fase hidrófoba y una dispersión acuosa coloidal de partículas nanométricas a base de un fosfato o vanadato de tierras raras, la dispersión acuosa o la fase hidrófoba comprendiendo un agente tensioactivo molecular susceptible de asociarse a las partículas coloidales; mezclando a continuación la fase hidrófoba y la dispersión acuosa y sometiendo a la mezcla a una emulsificación eventualmente seguida de una centrifugación.

En este documento esencialmente se pretende formar unas emulsiones bifásicas y no unas dispersiones estabilizadas en un disolvente hidrófobo.

El documento [10] se refiere a unas emulsiones múltiples, por ejemplo de tipo agua en aceite en agua, que comprenden, en calidad de agentes estabilizantes, a la altura de la superficie de contacto agua-aceite unas partículas sólidas de dimensiones nanométricas en la superficie de las cuales se unen unas cadenas orgánicas de carácter hidrófobo.

Como en el documento [9] se pretende esencialmente, en este documento, formar emulsiones múltiples y no dispersiones estabilizadas en un disolvente exclusivamente hidrófobo.

El documento CN-A-2001/109551 [11] describe, según el resumen, un procedimiento en el que unas nanopartículas de tierras raras, por ejemplo unas nanopartículas de óxido de gadolinio o de óxido de itrio dopado con europio, con un tamaño de entre 3 y 400 nm, se dispersan en un disolvente orgánico que contiene un agente tensioactivo, se añade además un monómero funcional, un reactivo funcional y un agente de acoplamiento, y se realiza una polimerización en suspensión en presencia de un cebador por el cual las nanopartículas se recubren con un revestimiento polimérico.

No se precisa si en la dispersión las nanopartículas se desaglomeran y se estabilizan.

A la vista de lo expuesto hasta ahora parece, por lo tanto, que la dispersión de partículas, y en particular de nanopartículas, de óxidos de tierras raras luminiscentes en unos medios esencialmente polares o hidrófilos es conocida, pero que el problema de la desaglomeración y de la estabilización de estas nanopartículas en un medio disolvente hidrófobo no se ha resuelto.

Existe esa necesidad aun no satisfecha para las dispersiones de partículas de óxidos de tierras raras luminiscentes desaglomeradas y estabilizadas en un medio hidrófobo tal como la metil etil cetona.

La preparación de este tipo de dispersiones permitiría incorporar con facilidad las partículas de óxidos de tierras raras luminiscentes en polímeros con unos fines de marcación, ya que numerosos polímeros son en efecto solubles en los disolventes hidrófobos.

Se entiende por partículas estabilizadas, por lo general, que la dispersión de las partículas de óxidos de tierras raras en solución es suficiente para permitir su utilización posterior con unos fines de marcación.

También existe esa necesidad para un procedimiento de preparación de este tipo de dispersiones de partículas desaglomeradas o estabilizadas de óxidos de tierras raras.

### **Exposición de la invención**

El objetivo de la presente invención es, entre otros, el de dar respuesta a estas necesidades.

El objetivo de la presente invención también es proporcionar unas dispersiones de partículas desaglomeradas y estabilizadas de óxidos de tierras raras en un disolvente o medio hidrófobo y un procedimiento de preparación de estas dispersiones de partículas que no presentan los inconvenientes, limitaciones, fallos y desventajas de las dispersiones y de sus procedimientos de preparación de la técnica anterior.

Este objetivo, y también otros, se consiguen de acuerdo con la invención, mediante una dispersión de partículas de al menos un óxido de al menos una tierra rara luminiscente, desaglomeradas y estabilizadas en un medio líquido hidrófobo adicionado con al menos un agente tensioactivo, en la que dicho agente tensioactivo es un agente tensioactivo no iónico que tiene un balance hidrófilo/lipófilo "HLB" inferior a 12.

De forma ventajosa, el agente tensioactivo no iónico tiene un "HLB" inferior a 11, por ejemplo de entre 4 y 10.

De forma ventajosa, el agente tensioactivo no iónico comprende al menos una cadena carbonada de entre 5 y 40 átomos de carbono.

Una dispersión de nanopartículas de al menos un óxido de al menos una tierra rara en la que las nanopartículas se desaglomeran y se estabilizan en un medio líquido hidrófobo, dicho medio hidrófobo comprendiendo además un agente tensioactivo específico, que es un tensioactivo no iónico, que comprende eventualmente al menos una cadena carbonada de entre 5 y 40 átomos de carbono, y que tiene un balance hidrófilo/lipófilo "HLB" específico inferior a 12, nunca se ha descrito en la técnica anterior, tal y como se muestra en particular en los documentos citados con anterioridad.

La dispersión de acuerdo con la invención no presenta los inconvenientes en materia de estabilidad insuficiente y de aglomeración de las partículas de las dispersiones en un medio hidrófobo de la técnica anterior y aporta una solución a los problemas planteados por las dispersiones de las partículas de óxidos de tierras raras luminiscentes en medio hidrófobo de la técnica anterior.

Se ha puesto de relieve de acuerdo con la invención que, en concreto, la utilización en las dispersiones de acuerdo con la invención de un agente tensioactivo específico, no iónico, y además con un valor de "HLB" específico, es decir, con un valor bajo de "HLB", permitía obtener de forma sorprendente, y por primera vez, una excelente homogeneidad de la dispersión, la ausencia de aglomerados y una excelente estabilidad.

Se ha constatado, por otra parte, que la estabilización que se obtiene con el tensioactivo específico, con un valor de "HLB" específico, aplicado de acuerdo con la invención era superior a la estabilización que se obtiene con otros tensioactivos iónicos y no iónicos que no satisfacen la condición específica de un bajo valor de "HLB" que se ha detallado con anterioridad.

Los resultados experimentales que se dan a continuación en la tabla 1 presentan, para unos medios líquidos hidrófobos análogos, unas partículas análogas y para tensioactivos diferentes, el tiempo (t) al cabo del cual la intensidad de fluorescencia se ha reducido a la mitad, lo que equivale al tiempo al cabo del cual un 50 % de las partículas se han vuelto a aglomerar y han sedimentado.

Tabla 1

Tensioactivo	Tipo	"HLB"	t
Igepal® CO-520	No iónico	HLB 10	> 6.000 segundos
CTAB	Catiónico	HLB 10	1.700 segundos
Tween® 80	No iónico	HLB 15	1.100 segundos
Triton® x100	No iónico	HLB 13,5	Algunos segundos (por ejemplo entre 1 y 10 segundos)
Sin tensioactivo			Algunos segundos (por ejemplo entre 1 y 10 segundos)

Estos resultados muestran que las dos condiciones de carácter no iónico y con un valor bajo de "HLB", que son aquellas específicas satisfechas por los tensioactivos que se aplican de acuerdo con la invención, garantizan una mucho mejor estabilización coloidal en el disolvente que se ha considerado. De este modo, el tiempo t para el IGEPAL® CO-520 es superior a 6.000 segundos mientras que es más de cuatro veces superior a una dispersión que contiene un tensioactivo con un valor de "HLB" bajo pero de tipo catiónico, más de cinco veces superior a una dispersión que contiene un tensioactivo no iónico pero con un valor elevado de "HLB" superior a 12, e infinitamente superior a otro tensioactivo no iónico y también con valores de "HLB" elevados superiores a 12.

Hay que señalar que el IGEPAL® CO-520 también satisface la condición opcional de longitud de cadena carbonada que se ha mencionado con anterioridad.

Los términos partículas "estabilizadas" y "desaglomeradas" las conoce bien el experto en la materia en este campo de la técnica.

Se entiende, de forma general, por partículas "desaglomeradas" que en la dispersión al menos un 60 %, de preferencia un 70 %, de preferencia incluso al menos un 90 % en número de las partículas, por ejemplo de las nanopartículas, son partículas individuales.

Se entiende, de forma general, por dispersión en la cual las partículas se "estabilizan" una dispersión en la que al cabo de un tiempo de entre 1 y varias horas, por ejemplo entre 1 y 10 horas, tras la dispersión de las partículas en el medio, al menos un 50 % de las partículas no se han sedimentado y estas partículas se mantienen todavía desaglomeradas en una proporción del 50 %.

Como ya se ha indicado con anterioridad, también es posible definir la estabilidad de las partículas con vistas a la utilización para unos fines de marcación que se hace de la dispersión. Por partículas estabilizadas entonces se puede entender también que la dispersión de las partículas de óxidos de tierras raras en solución es suficiente para permitir su utilización posterior para unos fines de marcación.

5 Por lo general, dicho medio líquido hidrófobo está formado por un disolvente orgánico hidrófobo o por una mezcla de disolventes orgánicos hidrófobos.

10 No existe ninguna limitación en lo que se refiere al disolvente orgánico o a la mezcla de disolventes orgánicos hidrófobos que puede constituir el medio líquido.

El o los disolvente(s) orgánico(s) hidrófobo(s) se puede seleccionar de forma general entre todos los disolventes esencialmente insolubles en agua.

15 El o los disolventes se podrán elegir entre las cetonas como las dialquil cetonas, por ejemplo la acetona y la metil etil cetona (MEK), y las alquil aril cetonas; los esteres, como los esteres de alquilo lineales o ramificados por ejemplo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> o cíclicos, de ácidos grasos, del ácido acético o del ácido benzoico; los hidrocarburos como los hidrocarburos saturados, insaturados o aromáticos, como los alquil (por ejemplo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>) bencenos, como el tolueno y el xileno, y los alquil (por ejemplo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>) naftalenos; las amidas de ácidos alcanos (por ejemplo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>) carboxílicos; las alquil (por ejemplo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>) y alcenil (por ejemplo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>) pirolidonas como la vinilpirolidona (VP); los alquil (por ejemplo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>) caprolactamos; los disolventes halogenados como los disolventes clorados como por ejemplo el cloroformo; y sus mezclas.

25 Las partículas de la dispersión presentan por lo general un tamaño medio de entre 2 nm y 1 micrómetro.

De forma ventajosa, las partículas de la dispersión son nanopartículas que presentan un tamaño medio de entre 100 y 500 nm, de preferencia de entre 100 y 300 nm.

30 La tierra rara se puede seleccionar, por lo general, entre Y, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu.

El óxido de tierra rara luminiscente es, por lo general, un óxido de tierra rara dopado con un elemento dopante.

35 Este elemento dopante también es, por lo general, una tierra rara pero diferente de la tierra rara del óxido.

Este tipo de óxidos de tierras raras son conocidos y están disponibles en el mercado.

40 De este modo, el óxido puede ser el óxido de gadolinio dopado con terbio, el óxido de gadolinio dopado con europio, el óxido de iterbio dopado con europio o el óxido de vanadio dopado con europio.

Por lo general, la concentración de las partículas de óxido(s) en las dispersiones es de entre un 0,001 % y un 10 % en masa, de preferencia de entre un 1 y un 5 % en masa.

45 No existe ninguna limitación en lo que se refiere al (a los) tensioactivo(s) siempre y cuando este (estos) satisfaga(n) las condiciones enumeradas con anterioridad relativas en particular al "HLB".

50 De forma ventajosa el tensioactivo no iónico se puede seleccionar entre los agentes tensioactivos compuestos de los grupos de alquil fenoles, en particular nonil fenoles u octil fenoles, y óxidos de etileno (de diferentes tamaños, en particular, 1,5; 2 o 5) según cualquier combinación que permita conservar un valor de "HLB" inferior a 12, así como sus mezclas.

55 Algunos ejemplos de estos tensioactivos son el polioxietileno (5) isoctil fenil éter, el polioxietileno (5) nonil fenil éter, el polioxietileno (2) isoctil fenil éter y el polioxietileno (2) nonil fenil éter, disponibles en la empresa General Dyestuff Corporation bajo las denominaciones respectivas IGEPAL® CA-520, IGEPAL® CO-520, IGEPAL® CA-210 e IGEPAL® CO-210, y las mezclas de estos.

60 Por lo general, la concentración de agente tensioactivo es de entre un 0,001 y un 10 % en masa, de preferencia de entre un 0,01 y un 5 % en masa; de preferencia también de entre un 0,05 y un 5 % en masa; mejor de entre un 0,05 y un 2 % en masa; mejor aun de entre un 0,1 y un 1 % en masa de la masa total de la dispersión.

La invención se refiere, por otra parte, a un procedimiento de preparación de la dispersión tal y como se ha descrito con anterioridad en el que se realizan las siguientes etapas sucesivas:

65 - se añaden las partículas de al menos un óxido de al menos una tierra rara luminiscente en el medio hidrófobo de tal modo que se forme de este modo una dispersión A;

- se añade a la dispersión A el agente tensioactivo no iónico;

- se somete a la dispersión A adicionada con el agente tensioactivo no iónico a al menos una acción mecánica.

5 Se ha demostrado que por medio de la asociación, de conformidad con el procedimiento de acuerdo con la invención, de un agente tensioactivo no iónico específico, con un valor de "HLB" específico, tal y como se ha descrito con anterioridad y de una acción mecánica era posible desaglomerar por completo unos agregados de óxidos de partículas de tierras raras en un medio hidrófobo, por ejemplo a base de disolventes de acetona y/o de metil etil cetona.

10 Se obtienen de este modo, gracias al procedimiento de acuerdo con la invención y a esta autentica sinergia que se produce entre el agente tensioactivo específico con un valor de "HLB" específico y la acción mecánica, dispersiones en un disolvente hidrófobo en las que las partículas se desaglomeran y se estabilizan por completo.

15 Ninguno de los procedimientos de la técnica anterior permite obtener estas excelentes propiedades para dispersiones de óxidos de tierras raras luminiscentes específicamente en unos disolventes orgánicos hidrófobos y ninguno de los documentos de la técnica anterior ni menciona ni sugiere la aplicación simultánea, para preparar dispersiones en un medio hidrófobo, de un agente tensioactivo específico, con un valor de "HLB" específico, bajo, y de una acción mecánica.

20 La acción mecánica puede ser una acción de cizallamiento, una acción por ultrasonidos, una acción de trituración o una combinación de dos o más de estas acciones.

25 La invención también se refiere a un barniz que comprende las partículas de al menos un óxido de al menos una tierra rara luminiscente, desaglomeradas y estabilizadas tal y como se ha descrito en párrafos anteriores, al menos un disolvente orgánico hidrófobo y al menos un polímero.

30 En este barniz, la concentración de las partículas es por lo general de entre un 0,01 % y un 1 % en masa, de preferencia de un 0,1 % en masa.

De forma ventajosa el polímero es un polímero filmógeno.

35 El polímero se puede seleccionar entre todos los polímeros solubles o parcialmente solubles en los disolventes hidrófobos. Es decir que el polímero se puede seleccionar entre los siguientes polímeros, que se dan a título de ejemplos no excluyentes: los poli(cloruro de vinilo)s, los aminoplastos, los poliuretanos, los poliésteres insaturados, los fenoplastos, los polisiloxanos, las resinas epoxis o alílicas, los esteres de vinilo, los alquidos, las poliureas, los poliisocianuratos, las poli(bismaleimida)s y los polibencimidazoles.

40 La invención se refiere también a un procedimiento de preparación del barniz que se ha descrito con anterioridad en el que se mezcla una solución de al menos un polímero en al menos un disolvente orgánico hidrófobo con la dispersión de partículas de al menos un óxido de al menos una tierra rara luminiscente como la que se ha descrito con anterioridad, y se somete la mezcla a al menos una acción mecánica.

45 De forma ventajosa, el o los disolvente(s) orgánico(s) hidrófobo(s) de la solución de al menos un polímero es (son) el (los) mismo(s) que el (los) disolvente(s) orgánico(s) hidrófobo(s) de la dispersión de partículas.

La invención también tiene por objeto un procedimiento de marcación de un sustrato mediante recubrimiento o impregnación de ese sustrato con un barniz, en el que dicho barniz es tal y como se ha definido en lo que antecede.

50 La invención se refiere, por otra parte, a un sustrato que se caracteriza porque está provisto de una marca o marcación que se obtiene mediante secado y/o absorción del barniz tal y como se ha descrito con anterioridad.

55 La invención se refiere, por otra parte, a un procedimiento para identificar objetos o artículos que comprende las siguientes etapas sucesivas:

- se realizan marcas o marcaciones, en particular marcaciones de seguridad sobre los objetos, por ejemplo una marcación para cada objeto, utilizando el barniz de acuerdo con la invención tal y como se ha descrito con anterioridad, siendo dichas marcaciones invisibles a simple vista y visibles únicamente cuando se iluminan con una radiación ultravioleta;

60 - se somete a los objetos a una excitación mediante una radiación ultravioleta;

- se leen dichas marcaciones detectando la emisión de radiación luminiscente que emiten estas marcaciones;

65 - se identifican dichos objetos en función de dicha lectura.

**Breve descripción de los dibujos**

Se entenderá mejor la invención con la lectura de la descripción detallada que viene a continuación, que se da a título ilustrativo y no excluyente, en relación con el dibujo que se adjunta en el que:

5 - la figura única es el diagrama de distribución por tamaño medido mediante difusión de luz de las nanopartículas de la dispersión del ejemplo 1 de acuerdo con la invención.

En la abscisa se expresa el tamaño (en nm) y en las ordenadas se expresa el porcentaje de nanopartículas.

**Exposición detallada de la invención**

La descripción que viene a continuación se hace esencialmente en relación con el procedimiento de preparación de acuerdo con la invención de dispersiones de partículas de óxidos de tierras raras luminiscentes.

15 De acuerdo con la invención se prepara una suspensión o dispersión en un medio líquido hidrófobo de partículas de óxidos de tierras raras luminiscentes.

20 Para ello se añade, en primer lugar, unas partículas de óxidos de tierras raras luminiscentes a un medio líquido hidrófobo de tal modo que se forme una primera suspensión o dispersión A.

Una suspensión o dispersión se define, de forma general, como un medio líquido en el que se distribuyen partículas sólidas.

25 Las partículas de óxidos de tierras raras de acuerdo con la invención presentan por lo general un tamaño de entre 2 nm y 1 micrómetro.

Por tamaño se entiende de forma general la mayor medida de estas partículas.

30 En el caso más general en que estas partículas son esencialmente esféricas y presentan la forma de esferas o esferoides, este tamaño viene definido por el diámetro medio de las partículas.

De forma ventajosa, las partículas de las dispersiones de acuerdo con la invención son nanopartículas con un tamaño medio de entre 100 y 500 nm, de preferencia de entre 100 y 300 nm.

35 Por tierras raras se entiende el itrio y el conjunto de los elementos también denominados lantánidos, es decir, los elementos con número atómico comprendido entre 57 y 71, estos incluidos, como Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y.

40 Por luminiscencia se entiende la emisión de una radiación electromagnética, en particular de una radiación que se sitúa en el campo visible, bajo el efecto de una excitación en particular mediante la luz ultravioleta.

El término luminiscencia incluye tanto la fotoluminiscencia como la fosforescencia y la fluorescencia.

45 Los óxidos de tierras raras luminiscentes que constituyen las partículas de las dispersiones de acuerdo con la invención son, por lo general, óxidos dopados luminiscentes.

Un óxido de tierras raras se denominada "dopado" con un elemento dopante, de forma general, cuando dicho elemento dopante representa menos de un 25 % en masa de la masa total de los cationes metálicos.

50 El óxido de tierra rara incluido en la dispersión de acuerdo con la invención podrá responder a la siguiente fórmula:  $Ln_2O_3$  en la que Ln representa Y, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb o Lu.

55 El óxido se puede dopar con un elemento dopante que también es, de preferencia, una tierra rara Ln, pero diferente de la tierra rara del óxido, a razón de entre un 0,1 % y un 25 % en masa, por ejemplo a razón de un 5 % en masa, de la masa del óxido de tierras raras.

60 Se puede citar, por ejemplo, el óxido de gadolinio dopado con Terbio (5 %) que es fluorescente, o bien el óxido de gadolinio dopado con europio o el óxido de iterbio dopado con europio, o incluso el óxido de vanadio dopado con europio.

El medio líquido hidrófobo de la dispersión de acuerdo con la invención está formado por un disolvente orgánico hidrófobo o por una mezcla de disolventes orgánicos hidrófobos.

65 Este disolvente o estos disolventes hidrófobo(s) se puede (pueden) seleccionar entre todos los disolventes hidrófobos conocidos por el experto en la materia. Los disolventes orgánicos hidrófobos preferentes ya se han

enumerado con anterioridad.

De forma ventajosa, el o los disolvente(s) hidrófobo(s) se selecciona(n) entre la acetona, la metil etil cetona, el cloroformo y las mezclas de estas.

5 La concentración de las partículas de óxidos de tierras raras en la suspensión o dispersión A es, por lo general, de entre un 0,01 y un 10 % en masa, de preferencia de entre un 1 y un 5 % en masa.

10 Se añade a continuación a la suspensión o dispersión A, y de acuerdo con la invención, un agente tensioactivo específico que es un agente tensioactivo no iónico con un bajo balance hidrófilo/lipófilo ("HLB" o "Hydrophilic to Lipophilic Balance") y de preferencia con una cadena carbonada larga.

15 Por un bajo "HLB" se entiende, en el sentido de la invención, un valor de "HLB" inferior a 12, de preferencia inferior a 11 y, por ejemplo, de entre 4 y 10.

Por tensioactivo de cadena carbonada larga se entiende, en el sentido de la invención, que el agente tensioactivo comprende de preferencia al menos una cadena carbonada que comprende entre 5 y 40 átomos de carbono.

20 Los tensioactivos no iónicos que responden a estas condiciones relativas al "HLB" y eventualmente a la longitud de la cadena carbonada los puede determinar con facilidad el experto en la materia.

25 Entre estos tensioactivos no iónicos, se pueden citar en particular los agentes tensioactivos compuestos de los grupos de alquil fenoles (en particular nonil fenoles u octil fenoles) y de óxidos de etileno (de diferentes tamaños; en particular 1,5; 2 o 5), según cualquier combinación que permita conservar un valor de "HLB" inferior a 12, así como sus mezclas. Ya se han dado algunos ejemplos de estos tensioactivos (IGEPAL®) con anterioridad.

30 El agente tensioactivo se añade, por lo general, a la suspensión o dispersión A con una concentración de entre un 0,001 y un 10 % en masa, de preferencia de entre un 0,01 y un 5 % en masa; de preferencia también de entre un 0,05 y un 5 % en masa; mejor de entre un 0,05 y un 2 % en masa; mejor aun de entre un 0,1 y un 1 % en masa de la masa total de la dispersión o suspensión A.

De acuerdo con la invención, a continuación se somete a la suspensión o dispersión A a una acción mecánica o a un tratamiento mecánico.

35 Es la combinación, auténticamente sinérgica, del tensioactivo no iónico específico que se ha descrito con anterioridad y de la acción mecánica lo que permite desaglomerar o deflocular las partículas, individualizar las partículas, homogeneizar la suspensión o dispersión y garantizar de este modo una excelente estabilidad de la dispersión o suspensión de partículas.

40 Esta acción mecánica puede ser una acción de cizallamiento, de trituración o la combinación de varias de estas acciones.

45 Se podrá por ejemplo someter a la suspensión o dispersión de forma simultánea a una acción de agitación y a una acción por ultrasonidos.

Esta se puede realizar en un aparato como un homogeneizador, y la suspensión se puede someter de forma simultánea a ondas ultrasónicas por medio de un cuerno de ultrasonidos que provoca una cavitación en la dispersión.

50 A continuación se puede mezclar la suspensión desaglomerada y estabilizada que se obtiene con una solución de un polímero en un disolvente. Una solución de este tipo se puede designar con el término de barniz.

55 O bien se pueden separar las partículas, secarlas y volver a dispersarlas a continuación en una solución de un polímero en un disolvente, esto es un barniz.

El disolvente de la solución de polímero, en otras palabras el disolvente de este primer barniz, se selecciona por lo general de tal forma que se pueda mezclar con el disolvente hidrófobo de la suspensión estabilizada y que, de forma general, el primer barniz sea soluble en el disolvente orgánico hidrófobo de la suspensión o dispersión de partículas.

60 De este modo, el disolvente de la solución de polímero, del primer barniz, se puede seleccionar entre la acetona, la metil etil acetona, los hidrocarburos y sus mezclas.

De preferencia el o los disolventes de la solución de polímero es (son) el (los) mismo(s) que el del medio hidrófobo de la suspensión o dispersión de partículas de óxidos de tierras raras.

65 El polímero, como ya se ha indicado con anterioridad, se selecciona de forma ventajosa entre los polímeros

filmógenos.

5 El polímero se puede seleccionar entre todos los polímeros solubles o parcialmente solubles en los disolventes hidrófobos, es decir, en concreto un polímero seleccionado entre, a título de ejemplos no excluyentes: los PVC, los aminoplastos, los poliuretanos, los poliésteres insaturados, los fenoplastos, los polisiloxanos, las resinas epoxi o alílicas y los vinilésteres, los alquidos, las poliureas, los poliisocianuratos, las poli(bismaleimida)s y los polibencimidazoles, y sus mezclas.

10 La redispersión de las partículas en el primer barniz o bien la mezcla de la suspensión o dispersión de partículas con el primer barniz se realiza de tal modo que la concentración de partículas en el barniz final que se obtiene tras la mezcla o redispersión sea, por lo general, de entre un 0,01 y un 1 % en masa de la masa total del barniz, de preferencia de entre un 0,1 y un 0,5 % en masa de la masa total del barniz.

15 De acuerdo con la invención, a continuación se somete a la mezcla de la suspensión o dispersión y de la solución de polímero (primer barniz) a una acción mecánica, a un tratamiento mecánico, similar al que se aplica para obtener la suspensión o dispersión de partículas.

20 De nuevo la combinación del tensioactivo no iónico específico con un valor de "HLB" específico que se ha descrito con anterioridad y de la acción mecánica permite desaglomerar o deflocular las partículas, individualizar las partículas, homogeneizar la suspensión o dispersión y garantizar de este modo una excelente estabilidad del barniz final que se obtiene en el que las partículas de óxido están también desaglomeradas y estabilizadas.

25 A continuación se puede aplicar el barniz final, recubierto o revestido sobre cualquier tipo de sustrato para realizar una marcación o una marca sobre el mismo. Esta aplicación o recubrimiento se puede realizar mediante cualquier procedimiento de recubrimiento, revestimiento o aplicación conocida por el experto en la materia.

30 Dicha marca o marcación comprende esencialmente dichas partículas de óxidos de tierras raras luminiscentes así como el polímero del barniz en el que las partículas de óxidos de tierras raras luminiscentes se reparten de forma uniforme, y este barniz se obtiene mediante evaporación y/o absorción en el sustrato, de prácticamente la totalidad de los demás constituyentes de la tinta, como los disolventes.

35 Este sustrato puede ser de metal, por ejemplo de aluminio o de acero; de cristal; de cerámica; de un material que contenga celulosa, como el papel, eventualmente estucado o satinado, el cartón o la madera; de polímero sintético ("plástico") como los PVC, los PET, las poliolefinas, como los polietilenos (PE) o los polipropilenos (PP); de "Plexiglas"; de tela; de "no tejido"; o de cualquier otra sustancia no porosa o porosa; o de un compuesto de varios de los materiales anteriores.

Este sustrato se puede seleccionar en concreto entre los artículos de vestir o los documentos fiduciarios.

40 Se obtienen marcaciones o marcas homogéneas de excelente calidad en todos los sustratos. La marcación que se obtiene, debido al carácter estable y no aglomerado de la dispersión tras el barniz que sirve para obtenerla, es estable y resistente en el tiempo, y se puede someter de este modo a unas operaciones de control de manera fiable a lo largo de toda la vida útil del artículo u objeto marcado.

45 Por otra parte, esta marcación o marca forma parte integrante del artículo u objeto, no depende del embalaje de este o de etiquetas pegadas a este, y se puede aplicar tanto a objetos nuevos, embalados, como a objetos ya en uso.

50 Por último, la marcación o marca puede presentar numerosas formas, tanto bidimensionales como tridimensionales, de acuerdo con la utilización buscada.

La detección de la luminiscencia se puede realizar de manera fiable en todos los tipos de sustratos.

55 La marcación de acuerdo con la invención y su identificación se pueden aplicar con numerosos fines entre los que se pueden citar en particular la trazabilidad, dando por lo tanto la marca la información por ejemplo de un número de lote, o la lucha contra las falsificaciones, siendo la marcación entonces una marcación "anti-falsificación" que establece el origen del artículo marcado.

Se va a describir ahora la invención en referencia a los siguientes ejemplos dados a título ilustrativo y no excluyente.

#### 60 **Ejemplo 1**

65 Se ponen en suspensión 450 nm fluorescentes de óxido de gadolinio dopado con terbio en la metil etil cetona con una concentración de un 1 % de masa de las partículas, se obtiene de este modo una suspensión o solución A con un volumen de 50 ml.

Se añade a continuación a la solución A un tensioactivo no iónico con un valor bajo de "HLB" (10) y con una cadena

carbonada larga, esto es el polioxietileno (5) nonil fenil éter con una concentración de un 0,1 % en masa y se obtiene de este modo una solución A'.

5 Se agita de forma mecánica la solución A' por medio de un homogeneizador (Ultra Turrax® T10 durante 10 minutos a 2.000 rpm). De acuerdo con la invención, en esta solución o dispersión las nanopartículas se "desaglomeran", lo que corrobora el diagrama de distribución por tamaño medido mediante difusión dinámica de luz de la figura única.

10 Se mezcla la solución A' con una barniz B (soluble en la metil etil cetona y compuesto por un 50 % de PVC y un 50 % de PVA) en las proporciones de 50 ml de solución A' por 450 ml de barniz para obtener de este modo un barniz cuya concentración de partículas es de un 0,1 % en masa.

Se agita de forma mecánica el barniz por medio de un homogeneizador (Ultra Turrax® T10 durante 10 minutos a 2.000 rpm).

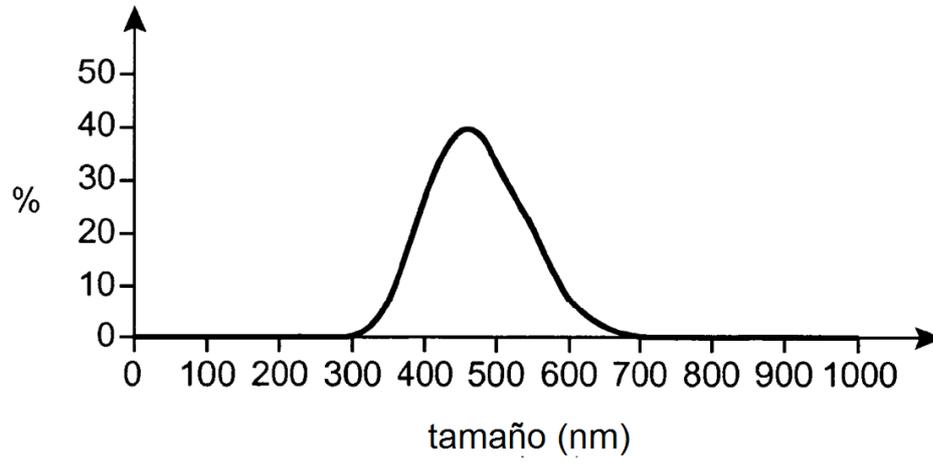
15 Con un pincel se cubre un tejido con el barniz que se ha preparado de este modo.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Dispersión de partículas de al menos un óxido de al menos una tierra rara luminiscente, desaglomeradas y estabilizadas en un medio líquido hidrófobo adicionado con al menos un agente tensioactivo, en la que dicho agente tensioactivo es un agente tensioactivo no iónico que presenta un balance hidrófilo/lipófilo "HLB" inferior a 12.
2. Dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho agente tensioactivo presenta un valor de "HLB" inferior a 11, por ejemplo, de entre 4 y 10.
- 10 3. Dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en la que dicho agente tensioactivo comprende al menos una cadena carbonada de entre 5 y 40 átomos de carbono.
- 15 4. Dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho medio líquido hidrófobo está formado por un disolvente orgánico hidrófobo o por una mezcla de disolventes orgánicos hidrófobos.
- 20 5. Dispersión de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el o los disolvente(s) orgánico(s) hidrófobo(s) se seleccionan entre las acetonas como las dialquil cetonas, como por ejemplo la acetona y la metil etil cetona (MEK) y las alquil aril cetonas; los ésteres, como los ésteres de alquil lineales o ramificados, por ejemplo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, o cíclicos, de ácidos grasos, de ácido acético o de ácido benzoico; los hidrocarburos como los hidrocarburos saturados, insaturados o aromáticos, como los alquil bencenos, como por ejemplo el tolueno y el xileno, y los alquil naftalenos; las amidas de ácidos alcanos carboxílicos; las alquil y alcenil pirrolidonas, como la vinil pirrolidona; los alquil caprolactamos; los disolventes halogenados, como los disolventes clorados, como por ejemplo el cloroformo; y sus mezclas.
- 25 6. Dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las partículas presentan un tamaño medio de entre 2 nm y 1 micrómetro.
- 30 7. Dispersión de acuerdo con una la reivindicación 6, en la que las partículas son nanopartículas que presentan un tamaño medio de entre 100 y 500 nm, de preferencia de entre 100 y 300 nm.
- 35 8. Dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la tierra rara se selecciona entre Y, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu.
9. Dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho óxido de al menos una tierra rara luminiscente es un óxido de tierra rara dopado con un elemento dopante seleccionado de preferencia entre las tierras raras diferentes de la tierra rara del óxido.
- 40 10. Dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho óxido es el óxido de gadolinio dopado con terbio, el óxido de gadolinio dopado con europio, el óxido de iterbio dopado con europio o el óxido de vanadio dopado con europio.
- 45 11. Dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la concentración de las partículas de óxido(s) en la dispersión es de entre un 0,01 % y un 10 % en masa, de preferencia de entre un 1 y un 5 % en masa.
- 50 12. Dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el tensioactivo no iónico se selecciona entre los agentes tensioactivos compuestos de los grupos de alquil fenoles, en particular nonil fenol u octil fenol, y óxidos de etileno como el polioxietileno (5) isoctil fenil éter, el polioxietileno (5) nonil fenil éter, el polioxietileno (2) isoctil fenil éter y el polioxietileno (2) nonil fenil éter, o las mezclas de estos.
- 55 13. Dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la concentración de agente tensioactivo es de entre un 0,001 y un 10 % en masa, de preferencia de entre un 0,01 y un 5% en masa, de preferencia aun de entre un 0,05 y un 5 % en masa; mejor de entre un 0,05 y un 2 % en masa; mejor aun de entre un 0,1 y un 1 % en masa de la masa total de la dispersión.
- 60 14. Procedimiento de preparación de la dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que se realizan las siguientes etapas sucesivas:
- se añaden las partículas de al menos un óxido de al menos una tierra rara luminiscente en el medio hidrófobo de tal modo que se forme de este modo una dispersión A;
  - se añade a la dispersión A el agente tensioactivo no iónico;
  - se somete a la dispersión A adicionada con el agente tensioactivo no iónico a al menos una acción mecánica.
- 65 15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que la acción mecánica es una acción de cizallamiento,

una acción por ultrasonidos, una acción de trituración o una combinación de dos o más de estas acciones.

- 5 16. Barniz que comprende las partículas de al menos un óxido de al menos una tierra rara luminiscente, desaglomeradas y estabilizadas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, al menos de un disolvente orgánico hidrófobo y al menos un polímero.
17. Barniz de acuerdo con la reivindicación 16, en el que la concentración de las partículas en el barniz es de entre un 0,01 % y un 1 % en masa, de preferencia de un 0,1 % en masa.
- 10 18. Barniz de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 16 y 17, en el que el polímero es un polímero filmógeno.
- 15 19. Barniz de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, en el que el polímero se selecciona entre los poli(cloruro de vinilo)s, los aminoplastos, los poliuretanos, los poliésteres insaturados, los fenoplastos, los polisiloxanos, las resinas epoxi y alílicas, los vinilésteres, los alquidos, las poliureas, los poliisocianuratos, las poli(bismaleimida)s y los polibencimidazoles.
- 20 20. Procedimiento de preparación del barniz de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19, en el que se mezcla una solución de al menos un polímero en al menos un disolvente orgánico hidrófobo con la dispersión de partículas de al menos un óxido de al menos una tierra rara luminiscente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, y se somete la mezcla a al menos una acción mecánica.
- 25 21. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 20, en el que el o los disolvente(s) orgánico(s) hidrófobo(s) de la solución de al menos un polímero es (son) el (los) mismo(s) que el (los) disolvente(s) orgánico(s) hidrófobo(s) de la dispersión de partículas.
22. Procedimiento de marcación de sustratos mediante recubrimiento o impregnación de estos sustratos con un barniz, en el que dicho barniz es un barniz de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19.
- 30 23. Sustrato que se caracteriza porque está provisto de una marca o marcación obtenida mediante secado y/o absorción del barniz de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19.
- 35 24. Sustrato de acuerdo con la reivindicación 23, que es de metal, por ejemplo de aluminio o de acero; de cristal; de cerámica; de un material que contenga celulosa, como el papel, eventualmente estucado o satinado, el cartón o la madera; de polímero sintético ("plástico") como los PVC, los PET, las poliolefinas, como por ejemplo los polietilenos (PE) o los polipropilenos (PP); de "Plexiglas"; de tela; de "no tejido"; o de cualquier otra sustancia no porosa o porosa; o de un compuesto de varios de los materiales anteriores.
- 40 25. Procedimiento para identificar objetos o artículos que comprende las siguientes etapas sucesivas:
- 45 - se realizan marcaciones o marcas, en particular marcaciones de seguridad sobre los objetos, por ejemplo una marcación para cada objeto, utilizando el barniz de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19, siendo dichas marcaciones invisibles a simple vista y visibles únicamente cuando se iluminan con una radiación ultravioleta;
- se somete a los objetos a una excitación mediante una radiación ultravioleta;
- se leen dichas marcaciones detectando la radiación de luminiscencia que emiten estas marcaciones;
- 50 - se identifican dichos objetos en función de dicha lectura.



**Figura única**